

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

**“Cuantificación de carbono elemental e hidrocarburos
aromáticos policíclicos presentes en las partículas emitidas por
la combustión de diésel y biodiésel.”**

Tesis que para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias e Ingeniería Ambiental

Presenta:

Ing. Samantha Suhail Arteaga Del Angel

Asesora:

Dra: Violeta Mugica Álvarez

Co-asesora:

Dra: Brenda Liz Valle Hernández

Ciudad de México

Junio 2019

AGRADECIMIENTOS

Al posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales de la Universidad Autónoma Metropolitana de la Unidad Azcapotzalco por el apoyo brindado y las facilidades otorgadas

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca asignada con el número de registro 615265.

Al Centro de Ciencias de la Atmosfera de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo en la realización de los análisis para la determinación de carbono elemental.

A mis asesoras la Dra. Violeta Mugica Alvarez y la Dra. Brenda Liz Valle Hernández por orientarme en la realización de esta tesis y su apoyo incondicional.

A la Dra. Mirella Gutiérrez Arsaluz, la Mtra. Griselda González Cardoso y la Dra. Naxieli Santiago de la Rosa por sus acertadas recomendaciones y su ayuda en la revisión de la tesis.

Al Dr. Magin Lapuerta Amigo y a todo el grupo de Combustibles y Motores de la Universidad de Castilla-La Mancha, por su recibimiento y apoyo en todo el transcurso de la estancia internacional que realice en Ciudad Real, España.

A mi familia Arteaga Del Angel, mamá, papá y mis hermanos por estar siempre apoyándome desde lejos, son esas personitas a las que les dedico cada uno de mis logros.

A mi abuelita por sus oraciones diarias, deseando que siempre me vaya bien.

A mis tías y prima que han sido una segunda familia para mí, por su apoyo incondicional y su cariño brindados en estos tres años.

A mi familia en Ciudad Madero, los Del Angel Montes, mis tías, tíos, primas y primos que desde lejos siempre están mandándome ánimos.

A mis todos mis amigos incondicionales que siempre me mandaron mensajes de apoyo, gracias por su preocupación y cariño.

A mis compañeros de la maestría, de todos aprendí, muchas gracias por ayudarme a adaptarme y hacer que estar lejos de casa haya sido más fácil.

A mis profesores, gracias por su orientación y conocimientos compartidos, siempre estaré agradecida por enseñarme tanto.

A los amigos que hice estando aquí:

Monse, gracias por esas tardes de café que compartimos en el laboratorio y tu linda amistad.

Adalberto, Javier y Maritza por tomarme bajo sus alas y ayudarme siempre en clase.

Marina, gracias por tu apoyo y amistad desde el primer día.

Adriana, Ivonne y Ceci, gracias por su apoyo en el laboratorio y por brindarme su amistad.

A esas amistades que cultive en mi estancia en Ciudad Real, siempre los llevare en mi corazón.

Gracias a todos, sin ustedes y su apoyo incondicional no hubiera llegado tan lejos. Dios los bendiga siempre.

Samantha.

CONTENIDO

RESUMEN	12
ABSTRACT.....	13
INTRODUCCION.....	14
1. ANTECEDENTES	16
1.1 Contaminación atmosférica por el uso de combustibles fósiles	16
1.2 Diésel	18
1.3 Combustión del diésel.....	20
1.4 Biodiésel	21
1.5 Partículas atmosféricas.....	25
1.5.1 Efectos de las partículas atmosféricas en el medio ambiente y la salud de la población.	28
1.5.2 Medición de partículas atmosféricas	29
1.6 Aerosoles carbonáceos.....	30
1.6.1 Efectos del carbono elemental en el medio ambiente y la salud de la población	31
1.6.2 Métodos de cuantificación de carbono elemental	32
1.7 Hidrocarburos aromáticos policíclicos	33
1.7.1 Efectos en la salud de los hidrocarburos aromáticos policíclicos	36
1.8 Técnicas extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	38
1.8.1 Extracción por Soxhlet.....	38
1.8.2. Extracción por ultrasonido	38
1.9 Métodos de análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.	39
1.9.1 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)	39
1.9.2 Cromatografía de líquidos (HPLC).....	40
1.9.3 Método TO-13A de la EPA.....	40
1.9.4 Ventajas y desventajas de las metodologías de análisis	40
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	42
2.1 Hipótesis	42
2.2 Objetivos	42
Objetivo general	42
Objetivos específicos.....	42
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
3.1 Obtención de los combustibles	43

3.1.1 Mezclas.....	45
3.2 Medición de parámetros de los combustibles utilizados	46
3.1.1 Punto de inflamación o Flash point.....	46
3.1.2 Densidad.....	46
3.3 Diseño de experimentos.....	47
3.4 Muestreo de los combustibles y sus respectivas mezclas	48
3.4.1 Diseño del sistema de muestreo	48
3.4.2 Protocolo de muestreo	49
3.5 Determinación de masa de partículas	50
3.5.1 Acondicionamiento de filtros	50
3.5.2. Masa de partículas	50
3.6 Extracción de los compuestos orgánicos	51
3.6.1 Preparación del estándar de fortificación	51
3.6.2 Proceso de extracción por ultrasonido	52
3.7 Evaluación de la técnica de extracción	56
3.8 Determinación de carbono elemental y carbono orgánico.....	58
3.9 Determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.	58
3.10 Análisis estadístico	60
3.10.1 Porcentajes de disminución.....	61
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
4.1 Parámetros de los combustibles utilizados	62
4.1.1 Punto de inflamación o Flash point.....	62
4.1.2 Densidad.....	63
4.2 Masa y emisión de partículas.....	63
4.3 Carbono total, elemental y carbono orgánico	70
4.4 Hidrocarburos aromáticos policíclicos	76
4.4.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos totales	80
4.4.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos cancerígenos	86
4.5 Resumen de resultados.....	90
5. CONCLUSIONES.....	92
5.1 Recomendaciones o posteriores trabajos	94
6. PRODUCCION CIENTIFICA GENERADA POR LA MAESTRIA	95
REFERENCIAS	97

ANEXOS	106
ANEXO A. Estándares de calidad del diésel en México	106
ANEXO B. Descripción del proceso de transesterificación	106
ANEXO C. Procedimientos de lavado y secado del biodiésel.....	107
ANEXO D. Procedimientos de caracterización de los combustibles.....	108
ANEXO E. Resultados completos de partículas	111
ANEXO F. Pruebas Mann-Whitney con STATISTICA.....	112

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética de la Ciudad de México en el año 2016 (SEDEMA, 2016).	17
Figura 2. Emisiones de PM ₁₀ en la ciudad de México (SEDEMA, 2016).....	26
Figura 3. Emisiones de PM _{2.5} en la ciudad de México (SEDEMA, 2016).....	26
Figura 4. Contador de partículas de condensación a base de agua ultrafina (UWCPC)	29
Figura 5. EC por sector en México, (SEDEMA, 2016).....	31
Figura 6. microAeth, Modelo AE51. Fuente: Aethlabs.	33
Figura 7. Analizador de OC y EC, Analizador de carbono total CM 150. Fuente: Sunset lab, UIC.	33
Figura 8. Fotografía de los biodiésel utilizados en el presente proyecto y sus respectivos ID.	45
Figura 9. Preparación de las mezclas del biodiésel Santa Fe.	45
Figura 10. Fotografía del Sistema de muestreo.	49
Figura 11. Fotografía del muestreo	50
Figura 12. Fotografía del filtro antes y después del muestreo.....	51
Figura 13. Estándar de fortificación.	52
Figura 14. Equipo de extracción y reducción.	53
Figura 15. Fotografía de los filtros adicionados para el proceso de extracción.	53
Figura 16. Fotografía del sistema de extracción por ultrasonido.	54
Figura 17. Rotavapor utilizado para la reducción de la muestra.	55
Figura 18. Filtración y aforo de la muestra	55
Figura 19. Fotografías de las muestras almacenadas para su análisis por CG-EM.	56
Figura 20. Analizador de carbono total CM150.	58
Figura 21. Fotografía del Cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas.	59
Figura 22. Concentración de partículas en las mezclas estudiadas.	68
Figura 23. Porcentajes de reducción de PM de todas las mezclas con respecto al diésel. ...	69
Figura 24. Masa de TC, EC y OC de las muestras	72
Figura 25. Porcentaje de TC con respecto al total de partículas emitidas por cada muestra.	73
Figura 26. Porcentaje de OC y EC con respecto al TC emitido por cada muestra.....	74

Figura 27. Emisiones de partículas, TC, EC y OC.	75
Figura 28. Cromatograma del estándar de referencia (17 HAPs-11 HAPs-d).	78
Figura 29. Suma de HAPs totales en las muestras analizadas en $\mu\text{g mL}^{-1}$	81
Figura 30. Cromatograma de la mezcla B5 del biodiésel UAM.	82
Figura 31. Cromatograma de la mezcla B10 del biodiésel UAM.	83
Figura 32. Cromatograma de la mezcla B20 del biodiésel UAM.	83
Figura 33. Cromatograma de la muestra de las emisiones de Diésel.	84
Figura 34. Concentraciones de los 20 HAPs analizados en este proyecto.	85
Figura 35. Resultados de HAPs cancerígenos de todas las muestras estudiadas.	87
Figura 36. Concentraciones de los 7 HAPs cancerígenos analizados en este proyecto.	88
Figura 37. Proceso de transesterificación.	107
Figura 38. Proceso de lavado del biodiésel.	108
Figura 39. Procedimiento de secado del biodiésel.	108
Figura 40. Procedimiento Copa Cleveland.	109
Figura 41. Medición de la densidad de los combustibles con un hidrómetro.	110

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de calidad del diésel establecidas en la NOM-016-CRE-2016.....	19
Tabla 2. Especificaciones y/o propiedades del biodiésel como combustible, anexando algunos métodos de análisis para valorar su calidad como éster	23
Tabla 3. Porcentaje de ciudades que cumplieron con la normatividad de calidad de aire en el 2017.27	
Tabla 4. Límites máximos permisibles en calidad de aire para partículas atmosféricas.	28
Tabla 5. Nombre, estructura y fórmula química de los HAPs analizados.....	34
Tabla 6. Abreviatura, factor de toxicidad y peso molecular de los HAPs.....	36
Tabla 7. Clasificación de toxicidad de los HAPs.	37
Tabla 8. Técnicas de extracción y métodos de análisis de HAPs para muestras de diésel.....	41
Tabla 9. Abreviatura e identificación (ID) de los combustibles utilizados.	44
Tabla 10. Cantidad de muestras utilizadas en este proyecto.	46
Tabla 11. Diseño de experimentos.	47
Tabla 12. Estándar de fortificación de los 11 HAPs-d.	52
Tabla 13. Estándar de HAPs-deuterados adicionados para la evaluación de técnica de extracción. 56	
Tabla 14. Porcentajes de recobro	57
Tabla 15. Condiciones de operación para el análisis de HAPs por CG-EM.	59
Tabla 16. HAPs y HAPs-d analizados en este proyecto.....	60
Tabla 17. Total de datos utilizados para el análisis estadístico de cada mezcla y combustible para cada compuesto.	61
Tabla 18. Punto de inflamación de los combustibles utilizados.....	62
Tabla 19. Densidad de los combustibles probados.....	63
Tabla 20. Mezclas y sus tiempos de combustión	64
Tabla 21. Partículas emitidas por la combustión de 1 mL de combustible de cada una de las mezclas.	66
Tabla 22. Resultados de las concentraciones y porcentajes de TC, OC y EC de las muestras estudiadas con respecto a las PM.....	70
Tabla 23. Porcentajes de reducción de las mezclas respecto al diésel	75
Tabla 24. Nombre, Peso molecular, iones y tiempo de retención de los HAPs determinados.....	76
Tabla 25. Nombre, Peso molecular, iones y tiempo de retención de los HAPs deuterados determinados.	77

Tabla 26. Resultados de HAPs en $\mu\text{g mL}^{-1}$.	79
Tabla 27. Porcentaje de HAPs cancerígenos y BaP con respecto al total de HAPs.	88
Tabla 28. Porcentajes de reducción de HAPs totales, HAPs cancerígenos y BaP.	89
Tabla 29. Comparación de resultados utilizando como variable la materia prima.	90
Tabla 30. Parámetros de calidad del diésel en México.	106
Tabla 31. Proporciones para fabricar biodiésel.	107
Tabla 32. Resultados y cálculos de la masa de partículas.	111
Tabla 33. Resultados Mann-Whitney Diésel-Mezclas B5	112
Tabla 34. Resultados Mann-Whitney Diésel-Mezclas B10.	112
Tabla 35. Resultados Mann-Whitney Diésel-Mezclas B20.	113
Tabla 36. Resultados Mann-Whitney Mezclas B5-Mezclas B10.	114
Tabla 37. Resultados Mann-Whitney Mezclas B5-Mezclas B20.	114
Tabla 38. Resultados Mann-Whitney Mezclas B10-Mezclas B20.	115
Tabla 39. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel comercial.	116
Tabla 40. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel UAM.	116
Tabla 41. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel Santa Fe.	117
Tabla 42. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel Pollo.	118
Tabla 43. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel Rosticería.	118
Tabla 44. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel UAM.	119
Tabla 45. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel Santa Fe.	120
Tabla 46. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel Pollo.	120
Tabla 47. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel Rosticería.	121
Tabla 48. Resultados Mann-Whitney Biodiésel UAM-Biodiésel Santa Fe.	122
Tabla 49. Resultados Mann-Whitney Biodiésel UAM-Biodiésel Pollo.	122
Tabla 50. Resultados Mann-Whitney Biodiésel UAM-Biodiésel Rosticería.	123
Tabla 51. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Santa Fe-Biodiésel Pollo.	124
Tabla 52. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Santa Fe-Biodiésel Rosticería.	124
Tabla 53. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Pollo-Biodiésel Rosticería.	125

ABREVIATURAS

µg	Microgramos
ARB	Junta de Recursos del Aire de California
ASTM	La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
ATSDR	Agencia de los Estados Unidos para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
B5	Mezcla con 5% de biodiésel
B10	Mezcla con 10% de biodiésel
B20	Mezcla con 20% de biodiésel
EC	Carbono elemental
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
OC	Carbono orgánico
TC	Carbono total
EAU	Extracción asistida por ultrasonido
EPA	La Agencia de Protección al Ambiente de los EEUU
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IARC	Agencia Internacional de Investigación del Cáncer
Mg	Miligramos
mL	Mililitros
Ng	Nanogramos
OMS	Organización Mundial de la Salud
PM _{2.5}	Partículas atmosféricas con diámetro aerodinámico menos a 2.5 micrómetros
PM ₁₀	Partículas atmosféricas con diámetro aerodinámico menos a 10 micrómetros
SEDEMA	Secretaria del Medio Ambiente de la Ciudad de México

RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación fue realizar la caracterización de las emisiones producidas por la combustión de seis combustibles (diésel y cinco biodiésel) obtenidos de diferentes materias primas (aceites usados y grasa animal). Las mezclas de diésel y biodiésel se prepararon al 5% (B5), 10% (B10) y 20% (B20) de biodiésel con respecto al diésel. Adicionalmente, también se analizó B100 (100% biodiésel) para algunos biodiésel. Se quemó un 1 mL de cada mezcla para muestrear las partículas emitidas por la combustión, posteriormente se midió el tiempo de duración de la flama y se colectaron las emisiones en el filtro para determinar su masa por gravimetría. Los filtros utilizados fueron de cuarzo para el carbono elemental (EC) y de fibra de vidrio para partículas (PM_{2.5}) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), estos filtros fueron estabilizados y puestos a peso constante antes de utilizarse. Se determinó el carbono elemental por medio de un método termo-óptico utilizando el equipo CM150 Total Carbon Analyzer. Posteriormente se extrajeron los compuestos orgánicos de las PM mediante extracción asistida por ultrasonido y se determinaron los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Se observó que el uso de biodiésel disminuye las emisiones de PM, mientras mayor fue el porcentaje de biodiésel menores fueron las concentraciones. En el carbono total (TC), el porcentaje con respecto a las PM fue mayor al 50% en todas las mezclas, en donde el EC aportó del 80% al 90%. Se presentaron reducciones en las emisiones de HAPs con respecto al diésel solo en las mezclas B20, en cuanto a las emisiones de los HAPs cancerígenos el porcentaje de BaP osciló entre el 5% y el 12%, siendo las mezclas de B20 las que tuvieron el menor porcentaje de BaP y las mezclas de B10 las que presentaron un mayor porcentaje. Por lo que se concluyó que el uso de biodiésel en una fuente directa donde no están consideradas las condiciones de operación de un motor al utilizar las mezclas B20 las emisiones de PM, TC, EC y HAPs disminuyen.

ABSTRACT

The main objective of this research was to characterize the emissions produced by the combustion of six fuels (diesel and five biodiesel) obtained from different raw materials (used oils and animal fat). Diesel and biodiesel blends were prepared at 5% (B5), 10% (B10) and 20% (B20) of biodiesel with respect to diesel. Additionally, B100 (100% biodiesel) was also analyzed for some biodiesel. One mililiter of each mixture was burned to sample the particles emitted from the combustion, to subsequently measure the duration of the flame and collect the emissions in the filter and determine its mass by gravimetry. The filters used were quartz for elemental carbon (EC) and fiberglass for particles (PM_{2.5}) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which were stabilized and put to constant weight before being used. The organic compounds were extracted from the PM by means of ultrasound-assisted extraction and subsequently the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). It was observed that the use of biodiesel decreases PM emissions, while the higher percentage of biodiesel was used, the lower the concentrations. The percentage of total carbon (TC) with respect to the PM was greater than 50% in all the mixtures, where the EC contributed 80% to 90%. There were reductions in the emissions of PAHs with respect to diesel only in the B20 blends, in the emissions PAH carcinogenic, the percentage of BaP ranged between 5% and 12%, being the B20 blends those that had the lower percentage of BaP and mixtures of B10 that presented a higher percentage. In conclusion, it was observed that the use of biodiesel with the B20 mixtures reduces the emissions of PM, TC, EC and PAHs.

INTRODUCCION

En México la gasolina y el diésel son los combustibles fósiles más utilizados en ciudades como la Ciudad de México, en donde se consume un total del 42% de gasolina y un 12% de diésel. De acuerdo con diversas organizaciones el consumo de combustibles fósiles está directamente relacionado con las emisiones a la atmósfera de contaminantes y de compuestos de efecto invernadero. (SEDEMA, 2016).

El diésel es un combustible obtenido por la destilación fraccionada del petróleo (Garcia, 2002), cuyas emisiones de combustión representan una problemática desde hace algunos años. La Junta de Recursos del Aire de California (ARB, por sus siglas en inglés) denominó a los gases de escape del diésel como contaminante tóxico del aire, ya que incluye más de 40 sustancias clasificadas como probables o posibles cancerígenas en humanos de acuerdo con la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC, 2014) .

Algunos de los diversos contaminantes emitidos a la atmósfera por las emisiones de diésel son las partículas (PM_{10} y $PM_{2.5}$), estas son la causa de gran preocupación dado que diversos estudios han demostrado que contienen compuestos altamente mutagénicos y carcinogénicos (Henning & Howard, 2000).

Las partículas atmosféricas (PM) son una mezcla compleja de sustancias en estado líquido o sólido que permanecen suspendidas en la atmósfera por periodos variables de tiempo. Por su origen, las PM pueden definirse como primarias (aquellas que son emitidas directamente por alguna fuente) o secundarias (las que se forman en la atmósfera debido a reacciones fotoquímicas). Otra forma de clasificación es de acuerdo con su diámetro aerodinámico, menores o iguales a 10 micrómetros (PM_{10}), y menores o iguales a 2.5 micrómetros ($PM_{2.5}$). El diámetro aerodinámico, la fuente de emisión, pero sobre todo su composición química juega un papel importante en los daños específicos a la salud (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Diversos estudios apuntan a que el mayor impacto en la salud por PM lo originan compuestos altamente tóxicos y carcinogénicos, como son el carbono elemental (EC) también conocido como carbono negro (BC) y compuestos orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (Gil & Adonis, 1996) (OMS, 2012).

El EC (denominado así cuando se utiliza un método termo-óptico para cuantificarlo), es un compuesto que afecta al clima porque se cree que contribuye al calentamiento global debido a que absorbe la radiación solar y calienta el sistema climático, lo cual tiene implicaciones en la elevación de la temperatura en el aire (Ban-Weiss, Cao, Bala, & Caldeira, 2012).

Por otro lado, los HAPs son altamente mutagénicos y carcinógenos (Gil & Adonis, 1996), por ello la Agencia de los Estados Unidos para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) ha considerado a 17 de ellos como contaminantes prioritarios basados en su perfil toxicológico (ATSDR, 1995).

Entre las estrategias para mitigar las emisiones de partículas nocivas están el uso de combustibles alternativos, un ejemplo de estos es el biodiésel. El biodiésel es un combustible no tóxico, libre de azufre y aromáticos, el cual se obtiene a partir de aceites vegetales, aceites usados o grasas animales (Basha, Gopal, & Jebaraj, 2008). Por lo cual, podría ser considerado como un sustituto del diésel al ser utilizado en mezclas al 5% (B5), 10% (B10) y el 20% (B20).

Por lo que la presente investigación se realizó con el objetivo de determinar, cuantificar y caracterizar las emisiones por la combustión de diésel y biodiésel a diferentes mezclas, donde se utilizaron distintas materias primas para la elaboración del biodiésel, esto con la finalidad de observar si se reducen las emisiones de estos compuestos cancerígenos antes mencionados.

1. ANTECEDENTES

1.1 Contaminación atmosférica por el uso de combustibles fósiles

La Organización Mundial de la Salud considera la contaminación atmosférica como una de las prioridades mundiales en salud más importantes, la cual se ha agravado con el paso del tiempo debido al uso de los combustibles fósiles. La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) clasificó diversos compuestos emitidos diariamente a la atmósfera por estos combustibles como carcinogénicos (IARC, 1983) (IARC, 2010) (IARC, 2014). De acuerdo con la IARC las emisiones de diésel están clasificadas como carcinogénicas para los humanos (Grupo 1) y las emisiones de gasolina como posibles carcinogénicas (Grupo 2B) (IARC, 2014).

Estos diversos compuestos se emiten a la atmósfera diariamente y provienen de diversas fuentes las cuales han sido clasificadas por la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Forestales en: fuentes móviles (automóviles, aviones, ferrocarriles etc.), fuentes fijas que a su vez se clasifican en fuentes puntuales (industrias), fuentes de área (actividades y procesos como: panaderías, rellenos sanitarios etc.) y fuentes naturales (volcanes, océanos, suspensión de suelos, etc.) todas están relacionadas con el cambio climático, ya que agravan la contaminación del aire y sobre todo afectan a la salud de los seres vivos (Ballester, 2005).

En la actualidad, la población está expuesta a estas fuentes diariamente, ya sea en el interior de sus hogares como en el exterior, lugares públicos y sus lugares de trabajo, en donde el uso de combustibles fósiles ha sido una fuente importante. Debido a que estos combustibles son utilizados en diversas actividades antropogénicas como son la calefacción, cocción, generación de energía, procesos industriales, los motores de combustión para los vehículos, etc., por lo que su uso se ha agravado cada vez más la problemática atmosférica, la problemática de salud en el mundo (Goldstone, 2013) y ha llevado a un agotamiento de estos mismos (Bartolomei, y otros, 2015).

En la Ciudad de México el consumo de los combustibles fósiles es alto, en la **Figura 1** se puede observar la matriz energética de la Ciudad de México en el año 2016, en donde el uso de la gasolina (42.33%) y el diésel (12.70%) nos dice que son de los combustibles más utilizados.

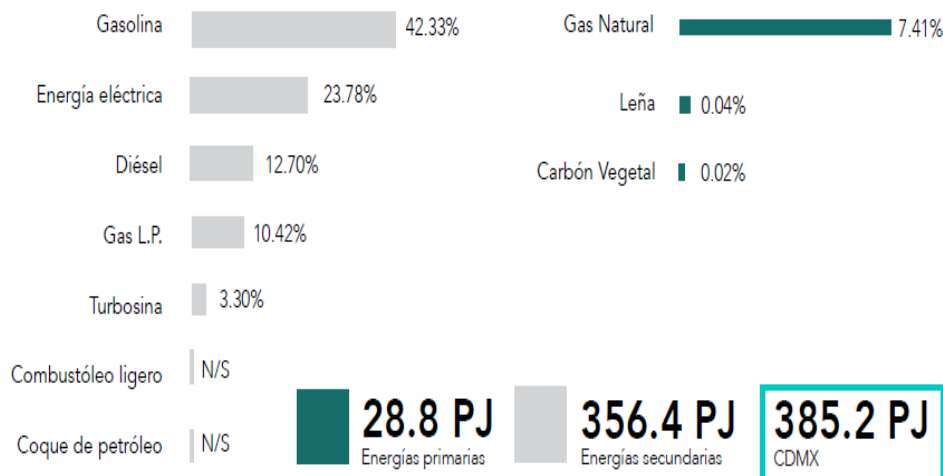


Figura 1. Matriz energética de la Ciudad de México en el año 2016 (SEDEMA, 2016).

Lo más preocupante del uso de estos combustibles es la cantidad de toneladas de contaminantes que estos generan a la atmosfera. Algunos de estos contaminantes son: las partículas suspendidas (PM_{10} y $PM_{2.5}$), Ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO_2), los cuales son monitoreados en diversas estaciones alrededor del país y están regulados en las normas mexicanas (INECC, 2017).

De acuerdo con el INECC tanto en la ciudad de México como en el resto del país, las emisiones de algunos de estos compuestos como las PM y el ozono exceden los límites normados para calidad de aire en la mayoría de las ciudades del país, en el 2017 de las 71 ciudades solo el 5% cumplió con lo normado, esto es debido a diversas causas como: falta de estructura para la medición en algunas ciudades, estaciones fuera de operación y no cumplimiento de la norma por falta o por insuficiencia de información (INECC, 2017). Por ello hoy en día la contaminación atmosférica es de los temas que más se estudia a nivel mundial, en donde muchos de estos estudios apuntan al uso de energías más limpias y a la utilización de biocombustibles como alternativa más viable y acertada para contrarrestar dicha contaminación.

1.2 Diésel

El diésel, también denominado gasóleo o gasoil, es un combustible obtenido por la destilación fraccionada del petróleo entre 180 °C y 370 °C a presión atmosférica, está compuesto particularmente por hidrocarburos saturados (parafinas), insaturados (olefinas) y cadenas aromáticas que contienen de 10 a 19 átomos de carbono (García, 2002). En México es utilizado en la industria, como combustible para los camiones de carga y transporte, y en la obtención de energía eléctrica como combustible en motores diésel (CFE, 2015).

Al utilizar el diésel como combustible hay algunas propiedades muy importantes que llegan a definir su calidad y uso. Una de ellas es el punto de inflamabilidad que se define como la temperatura más baja a la que el producto genera una cantidad de vapor y que ocasione su encendido, esta medida está asociada a la seguridad y por ende las medidas de precaución que deben de tomarse durante la manipulación, el transporte, el almacenamiento y el uso del producto (ASTM D 92–05, 2008).

Otra propiedad es el índice de cetano que está asociado a la quema del combustible en el motor. Este parámetro mide la calidad de encendido de un combustible y afecta directamente tanto el encendido como el funcionamiento del motor. (ASTM-D613, 2010). La calidad de la ignición se evalúa midiendo el retardo de la ignición, que es el periodo entre la inyección y el comienzo de la combustión de un combustible, por lo tanto, un combustible con un alto índice de cetano tiene un corto retardo de encendido y comienza a quemarse poco después de ser inyectado en un motor, por lo sé que suavizan sus condiciones de operación y se reducen las emisiones de partículas y NO_x. (Ghosh, 2008).

La viscosidad es otra propiedad importante en los motores diésel ya que influye en el diseño de los inyectores y en el proceso de pulverización (atomización de un fluido para producir gotas diminutas), por lo tanto, es asociado a la calidad de la combustión.

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) es la sociedad encargada de designar la calidad del diésel y en la norma ASTM D975 están mencionadas las especificaciones de calidad de este combustible, **Tabla 1** (ASTM-D975, 2010) (ASTM D 445–06, 2009). En México la norma encargada de estipular las

especificaciones de calidad de los petrolíferos en donde está incluido el diésel es la **NOM-016-CRE-2016**.

Tabla 1. Especificaciones de calidad del diésel establecidas en la NOM-016-CRE-2016.

Propiedades	Método (ASTM)	Valor limite
Punto de inflamación	D93, D7094, D3828	45-60 °C
Índice de cetano	D4737, D976	45 mínimo
numero de cetano	D613	45 mínimo
Azufre total (ppm)	D5453, D2622, D7039, D7220	500
Agua y sedimento (% vol.)	D2709	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40°C (mm² s)	D445	1.9-4.1
Contenido de aromáticos (% vol.)	D1319, D5186	35 máximo
Conductividad eléctrica (pS m)	D2624, D4308	25 mínimo

Fuente: NOM-016-CRE-2016

Los emisiones de los gases de escape del diésel se encuentran en la lista de la Agencia de Protección al Ambiente de los EEUU (EPA, por sus siglas en ingles), en donde quince sustancias fueron agrupadas por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer como probables o posibles cancerígenas en humanos (IARC, 2014). En México solo algunos contaminantes provenientes de las emisiones de diésel están regulados. La norma oficial mexicana NOM-044-SEMARNAT-2017 establece los límites máximos permisibles de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos no metano, hidrocarburos no metano más óxidos de nitrógeno, partículas y amoniaco, provenientes del escape de motores nuevos que utilizan diésel como combustible. La finalidad de estas normas es que los motorres nuevos a diésel y vehiculos pesados que lleguen a territorio mexicano cuenten con tecnologías mas eficientes y menos contaminates adaptando estandares que se emplean en la Union Europea y en la Agencia de Proteccion Ambiental de los EE.UU., esto para que a largo plazo haya como resultados beneficios a la salud publica y a los ecosistemas.

1.3 Combustión del diésel

Para entender la problemática atmosférica que el diésel genera con sus emisiones es importante conocer su proceso de combustión.

El proceso de combustión es la reacción entre un combustible y un oxidante acompañada por la liberación de calor. El combustible por lo general es de tipo carbonoso, como la gasolina, el diésel, la madera o el carbón y el oxidante es el oxígeno en el aire. El calor que se genera por la combustión se utiliza normalmente para cocinar, calentar o producir energía, los productos de la combustión completa de hidrocarburos son el dióxido de carbono (CO_2) y el agua (H_2O). Sin embargo, si esta reacción no es completa la combustión puede generar emisiones de otros compuestos, esto suele suceder debido a las impurezas del combustible o a la presencia de nitrógeno en el aire y se le conoce como “reacción incompleta o combustión incompleta” (Goldstone, 2013). La eficiencia del proceso depende de varios factores, como son la mezcla rápida e ideal de los reactivos, la temperatura de la reacción y la turbulencia. (Stanmore, Brilhac, & Gilot, 2001). La mezcla O_2 /combustible determina la formación de contaminantes o partículas y por ende la formación de compuestos nocivos para la salud y el medio ambiente (Mueller, y otros, 2015).

Los procesos de combustión en el caso de los vehículos son llevados a cabo en los motores de combustión interna alternativos y se les denomina de esta manera porque el combustible es quemado en su interior. Estos se dividen en motores de ciclo Otto o de encendido por chispa y motores ciclo Diésel o encendido por compresión.

En los motores de ciclo Otto se introduce una mezcla aire-combustible al cilindro, que se incendia por medio una chispa eléctrica, en estos motores debido a la forma de realizar la mezcla se necesitan utilizar combustibles ligeros y fácilmente vaporizables como la gasolina con el fin de tener una buena mezcla aire-combustible (Giacosa, 2000).

En el caso del diésel se utilizan los motores de encendido por compresión (motores diésel) se caracteriza por conseguir la energía a través de una combustión lenta. El proceso de combustión consiste en la inyección del combustible a la cámara de combustión, donde se encuentra el aire comprimido por el pistón. La compresión aumenta la temperatura del aire (entre $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) y al entrar el combustible vaporizado por la inyección, se inflama

espontáneamente y se inicia la combustión (Lakshminarayanan & Aghav, 2010). Los motores diésel en comparación a los motores de ciclo Otto ofrecen ventajas considerables en términos de mayor eficiencia de combustible y durabilidad (Yao, y otros, 2010). Sin embargo, es sabido que los motores a diésel son una fuente importante de emisiones de partículas, las cuales son de gran interés debido a los posibles efectos a la salud humana y al medio ambiente (Myung & Park, 2012), debido a la gran variedad de compuestos presentes en ellas.

Como se puede observar la combustión es un fenómeno complejo que involucra reacciones químicas y transferencias de calor y masa, en donde a menos que el combustible y el oxidante sean moléculas simples los productos de la combustión pueden llegar a ser complejos y variados, llegando a formar compuestos aún más complejos como el 1,3 butadieno o los hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos que son conocidos por ser carcinogénicos para los humanos (Goldstone, 2013).

1.4 Biodiésel

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales define al biodiésel como un combustible constituido por esteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de lípidos renovables como aceites vegetales o grasas animales que pueden ser empleados en motores diésel o en calderas de calefacción (ASTM, 2003). Se encuentra registrado como combustible y como aditivo para combustibles en la EPA.

El biodiésel es obtenido a través de un proceso denominado transesterificación. En este proceso se produce la reacción de las tres cadenas de ácidos grasos de cada molécula de triglicérido con un alcohol, produciendo la separación de estas cadenas de la molécula glicerina, esta separación necesita temperatura y un potente catalizador básico, como un hidróxido, para que la reacción sea completa. Finalmente, las cadenas de ésteres se convertirán en biodiésel, reteniendo moléculas de oxígeno en su constitución, lo que le otorgará interesantes propiedades en la combustión. Por otro lado, la glicerina, luego de su purificación tiene múltiples usos, en la industria farmacéutica y cosmética, donde cuenta con una gran demanda. Entre los aceites vegetales que se utilizan para elaborar el biodiésel se encuentran: el de coco, oliva, girasol, colza, cacahuete, de palma, de jatrofa y otros (Basha,

Gopal, & Jebaraj, 2008), grasas animales y aceites usados (Lapuerta, Armas, Ballesteros, & Fernández, 2005).

El biodiésel en los últimos años ha alcanzado gran interés como una fuente alternativa de energía que podría ser considerado como la mejor alternativa para sustituir parcial o totalmente al diésel al utilizarlo en mezclas (Lapuerta, Rodríguez-Fernández, & Agudelo, 2008). La mezcla más utilizada actualmente es al 20%, es decir 20 partes de éter vegetal (biodiésel) y 80 partes de diésel (Stratta, 2000).

Algunos estudios han determinados algunas desventajas en su uso si se compara con el diésel, hay estudios donde el uso de biodiésel disminuye las emisiones de diversos compuestos, pero también hay estudios en donde el porcentaje de emisiones de compuestos dañinos aumenta (Rojas, Milquez, & Sarmiento, 2011), y se han observado peores rendimientos en las propiedades de flujo a baja temperatura (PFBT) (Gómez, 2002), mayores emisiones de algunos hidrocarburos oxigenados (Staat & Gateau, 1995) y mayores costos de producción (Canakci & Van Gerpen, 2001).

Los costos de producción es uno de los factores más importantes para la viabilidad del uso del biodiésel de acuerdo con algunos autores, esto debido al alto costo del aceite virgen en el proceso de producción y comercialización, principalmente por el uso del suelo, ya que al tener una mayor demanda de producción de algún aceite vegetal en específico es necesaria una mayor cantidad de hectáreas de suelo, lo cual origina una mayor deforestación en diversas zonas para sembrar estos cultivos, pero además algunos de estos cultivos tampoco permiten el crecimiento de otros cultivos alrededor de él, originando la escasez de ciertos productos agrícolas los cuales se encarecen y los convierten en productos de privilegio para algunos estratos (Yañez, Ponce, Silva, & Castillo, 2008). Debido a eso actualmente se ha implementado el uso aceites usados para resolver esta problemática (Zhang, Dube, McLean, & Kates, 2003).

Los aceites usados son un producto de desecho por lo cual es más barato (Alcantara, y otros, 2000). Hoy en día, la mayor parte de estos aceites usados se vierten en el sistema de alcantarillado, contribuyendo a la contaminación de ríos, lagos, mares y aguas subterráneas, lo cual es muy perjudicial para el medio ambiente como para la salud humana (Hamasaki, Kinoshita, Tajima, Takasaki, & Morita, 2001), en donde sólo una pequeña parte del aceite se

recolecta y recicla adecuadamente, por lo que la fabricación de biodiésel puede ser una alternativa para reutilizar este aceite.

Como se ha mencionado hay diversas materias primas para la fabricación del diésel y dependiendo de la materia prima utilizada las propiedades del biodiésel varían. Por ello existen diferentes normas internacionales que especifican las características del biodiésel, esto es necesario para que un biodiésel sea utilizado en motores diésel, donde debe cumplir algunas propiedades ya especificadas en normas internacionales. Debido a que el biodiésel es un combustible de origen vegetal, sus cualidades son valoradas de dos formas: como combustible fósil y como éster metílico. En la **Tabla 2** se muestran las especificaciones y/o propiedades del biodiésel como combustible, establecidas en la norma ASTM D6751-03 y algunos métodos de análisis para valorar su calidad también como éster (Laboratory, 2004).

Tabla 2. Especificaciones y/o propiedades del biodiésel como combustible, anexando algunos métodos de análisis para valorar su calidad como éster

Especificaciones como combustible			
Propiedades	Método ASTM	Límites	Unidades
Punto de inflamación	D93	130.0 min.	°C
Porcentaje de agua y sedimento	D2709	0.050 máx..	% vol.
Viscosidad cinemática a 40° C	D445	1.9 - 6.0	mm ² /s
Ceniza sulfatada	D874	0.020 máx..	% masa
Contenido de azufre	D5453	0.0015 máx. (S15) 0.05 máx. (S500)	% masa
Corrosión a la lámina de cobre	D130	No. 3 máx..	
Índice de cetano	D613	47 min.	
Residuo de carbono	D4530	0.050 máx..	% masa
Número ácido	D664	0.80 máx..	mg KOH/g
Glicerina total	D6584	0.240 máx..	% masa

Contenido de fósforo	D4951	0.001 máx..	% masa
Densidad a 15 °C	-----	0.878	g/cm ³
Gravedad específica 15.5 °C	-----	0.88	kg/l
Especificaciones como éster			
Propiedades	Método ASTM	Limites	Unidades
Densidad(picnómetro)	AOCS Cc- 10 ^a -25	0.86-0.90	g/cm ³
Viscosidad (20°C)	DIN 5156	6.5-9.0	mm ² /s
Índice de acidez	AOCS: Od-Sa-63	0.5 máx.	mg KOH/g
Grado de acidez	AOCS: Od-Sa-63	0.25 máx.	mg KOH/g
Índice de peróxido	AOCS Cd- 8-53		
Índice de saponificación	AOCS: Od 3b-76 AOCS: Od-3a-94	189 máx.	mg KOH/g
Índice de Iodo	AOCS Cd- 1-25	115 máx.	-----

Considerando diversos estudios se ha llegado a la conclusión de que el biodiésel puede llegar a ser una de las mejores fuentes disponibles para satisfacer la demanda de energía del mundo, y podría ser considerado como posible combustible alternativo para motores diésel ya que es ecológico, biodegradable, menos tóxico y libre de azufre y aromáticos (Basha, Gopal, & Jebaraj, 2008), es de naturaleza renovable, es más seguro de manejar y los átomos de oxígeno en la molécula del combustible ayudan a reducir las emisiones de CO, THC, PM (Lapuerta, Armas, & Ballesteros, 2002). Por esta razón desde hace algunos años se están considerando el uso de biocombustibles, como una alternativa para mitigar la crisis de los combustibles fósiles y la contaminación ambiental, donde las mezclas de biodiésel se han implementado como una opción a considerar en diversos países.

1.5 Partículas atmosféricas

La organización Mundial de la Salud (OMS) calcula que, en la actualidad alrededor de dos millones de personas mueren anualmente a causa de la inhalación de partículas atmosféricas (OMS , 2011). Las partículas atmosféricas son una mezcla compleja de sustancias en estado líquido o sólido que permanecen suspendidas en la atmósfera por periodos variables de tiempo. Por su origen, las partículas pueden definirse como primarias (aquellas que son emitidas directamente por alguna fuente) o secundarias (las que se forman en la atmósfera debido a reacciones fotoquímicas). Otra forma de clasificación es de acuerdo con su diámetro aerodinámico, menores o iguales a 10 micrómetros (PM_{10}), y menores o iguales a 2.5 micrómetros ($PM_{2.5}$). El tamaño es un parámetro importante para la afectación a la que puede estar expuesta la población; ya que este parámetro determina la capacidad de penetración y retención en diversas regiones de las vías respiratorias.

De acuerdo con el inventario de emisiones, las fuentes de partículas con mayor porcentaje de emisión son las fuentes móviles debido al alto parque vehicular que circula en la Ciudad de México. Tan solo en el 2016 se emitieron aproximadamente 11 mil toneladas de PM_{10} , en donde el sector de transporte aportó el 53% de las emisiones totales, en donde por la combustión de diésel se emite el 35% de PM_{10} , y el 16% $PM_{2.5}$ del total de emisiones de partículas (SEDEMA, 2016). En este caso en particular los autobuses y tractocamiones son quienes aportan una cantidad considerable de partículas debido a que el 99 % de los tractocamiones y el 70 % de los autobuses utilizan diésel como combustible, siendo este un dato a considerar ya que solo el 6.40% de los automóviles utilizan este combustible. En la **Figura 2** se puede observar las emisiones totales de partículas PM_{10} en [t/año] en la Ciudad de México (SEDEMA, 2016).

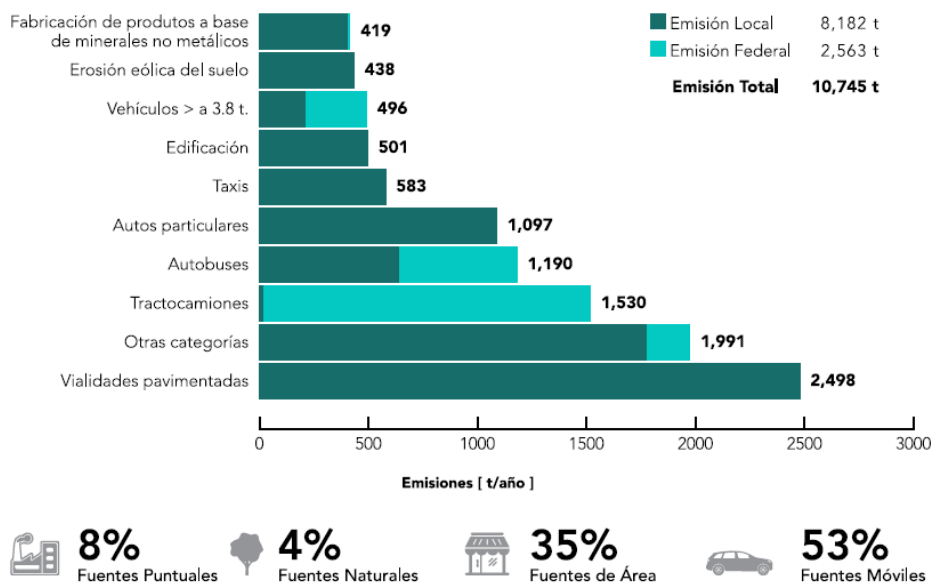


Figura 2. Emisiones de PM₁₀ en la ciudad de México (SEDEMA, 2016)

En cuanto a las PM_{2.5} en el 2016 se emitieron a la atmósfera más de 5 mil toneladas, mismas que representan el 48% de las PM₁₀, el sector transporte se identificó como el principal emisor, destacando como en las PM₁₀ la contribución de los tractocamiones y autobuses. En la **Figura 3** se puede observar el porcentaje de cada fuente en las emisiones de PM_{2.5}.

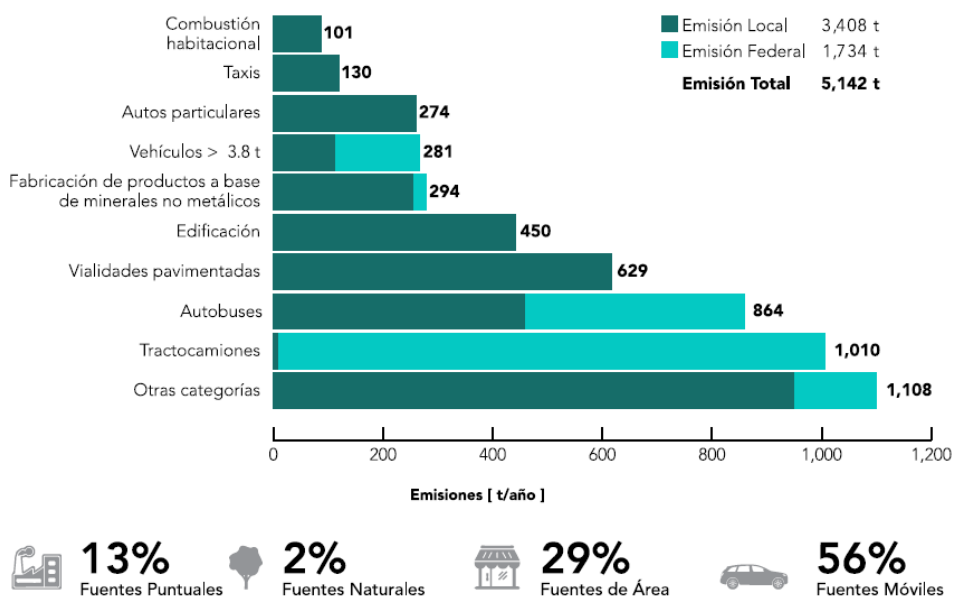


Figura 3. Emisiones de PM_{2.5} en la ciudad de México (SEDEMA, 2016)

El uso del diésel también abarca la industria y algunos comercios y servicios, pero de acuerdo con el Inventario de Emisiones no se tiene registrada alguna aportación de emisiones en estos sectores. Algunas de las estrategias que se han implementado en el transcurso de los años para evitar la emisión de $PM_{2.5}$, es la instalación de equipos de control de emisiones como los filtros de partículas y catalizadores, así como la introducción de tecnologías como EURO VI y EPA2010, que pueden reducir el 90% de las emisiones de estas partículas (SEDEMA, 2016).

De acuerdo con el informe INCA del 2017 los problemas de calidad de aire por partículas siguen persistiendo en la mayoría de las ciudades que fueron evaluadas, en donde se alcanzan concentraciones altas de partículas, de 71 ciudades alrededor de la república mexicana 56 ciudades cuentan con capacidad para la medición de PM_{10} y 54 para $PM_{2.5}$, la mayoría no cumplen los límites normados o hay falta de información para completar un informe. En la **Tabla 3** podemos observar los porcentajes de las ciudades que no cumplen con la normatividad para la medición de la calidad del aire con respecto a partículas (PM_{10} y $PM_{2.5}$).

Tabla 3. Porcentaje de ciudades que cumplieron con la normatividad de calidad de aire en el 2017.

Contaminante	Cumplieron con la norma	No cumplieron con la norma	No se pudo evaluar
PM10	5%	41%	54%
PM2.5	0%	37%	63%

En México el monitoreo de la calidad del aire tiene muchos problemas operativos los cuales se ven reflejados en el alto porcentaje de estaciones de monitoreo que no generan información suficiente para evaluar el cumplimiento de la Secretaría de Salud. Del total de estaciones de monitoreo que conforman los 20 SMCA incluidos en el informe del INECC del 2017, el 37% de las que midieron PM_{10} y el 53% de las que midieron $PM_{2.5}$, no generaron la información suficiente para cumplir con los criterios de suficiencia de datos que se establece en las normas oficiales mexicanas correspondientes (INECC, 2017).

1.5.1 Efectos de las partículas atmosféricas en el medio ambiente y la salud de la población.

La composición química y la fuente de emisión juegan un papel importante en relación con los daños específicos a la salud. Las PM_{10} se originan en su mayoría por procesos de desintegración de partículas más grandes, pueden contener material biológico como polen, esporas, virus y bacterias o provenir de la combustión incompleta de combustibles fósiles, estas pueden depositarse en la región extratorácica del tracto respiratorio. Las $PM_{2.5}$ están asociadas generalmente a la combustión incompleta de los combustibles fósiles, siendo de mayor preocupación porque se depositan fundamentalmente en la región traqueo bronquial y por su tamaño pueden ingresar a los alvéolos (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). (NOM-025-SSA1-2014). En la **Tabla 4** se muestran los límites máximos permisibles en calidad de aire para partículas atmosféricas.

Tabla 4. Límites máximos permisibles en calidad de aire para partículas atmosféricas.

Normatividad	Clasificación	Concentración media anual ($\mu g m^{-3}$)	Concentración media de 24 horas ($\mu g m^{-3}$)
NOM-025-SSA1-2014	$PM_{2.5}$	12	45
	PM_{10}	40	75
EPA-2013	$PM_{2.5}$	12	35
	PM_{10}	NA	150
OMS-2005	$PM_{2.5}$	10	25
	PM_{10}	20	50

Lo más preocupante de las emisiones de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ es que diversos estudios han demostrado que las partículas emitidas durante la combustión incompleta de la materia orgánica tienen efectos mutagénicos asociados a los HAPs (Henning & Howard, 2000), también se ha observado que muchos de los HAPs presentes en el aire tienen efectos sobre la salud, como irritación en los ojos, en las vías aéreas y en exposición prolongada pueden producir cáncer (IARC, 1983) y si a esto le agregamos que algunos de estos compuestos están

asociado también con las emisiones de diésel, se tiene un grave problema de contaminación atmosférica.

1.5.2 Medición de partículas atmosféricas

En la actualidad existen diversos métodos y equipos para la medición de partículas. En cuanto a la medición de estas cuando proviene de los motores diésel, existen diversos equipos que miden parámetros como: la masa de partículas, concentración, distribución de tamaño etc.

La masa total de partículas se determina por análisis gravimétrico. En cuanto a la medición de la concentración de partículas se realiza en su mayoría con un contador de partículas por condensación (CPC), un ejemplo es el contador de partículas de condensación a base de agua ultrafina (UWCPC, por sus siglas en inglés) modelo 3786 de TSI, está diseñado principalmente para analizar partículas en el aire menores a 20 nanómetros y detecta partículas de hasta 2.5 nm (**Figura 4**), como este equipo existen otros equipos con similares características (Mordas, y otros, 2010).



Figura 4. Contador de partículas de condensación a base de agua ultrafina (UWCPC)

Para la distribución de tamaño de partículas hay diversos equipos que han sido usados comúnmente, estos se utilizan para proporcionar varias medidas simultáneamente, mide la cantidad y la masa de partículas dentro de un rango, es una solución rápida y flexible pero también es algo voluminosa y costosa. Algunos de estos equipos son:

- Scanning Mobility Particle sizer (SMPS) de 1990 (TSI).
- Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) de 1992 (DEKATI).
- Differential Mobility Analyzes (DMA) de 1991 (TSI).
- Fast Particulate Spectrometer (FPS) de 2002 (TSI).
- Engine Exhaust Particle Size (EEPS) de 2003 (TSI).

1.6 Aerosoles carbonáceos

Los aerosoles carbonáceos se encuentran dentro de las partículas atmosféricas y provienen de la quema de combustibles, se distinguen entre carbono orgánico (OC, por sus siglas en inglés) y carbono elemental (EC, por sus siglas en inglés) (Zhang, y otros, 2015) o también conocido como carbono negro (BC, por sus siglas en inglés), las sumas de las dos fracciones da lo que se conoce como carbono total (TC) (Kanakidou, y otros, 2005).

El EC proviene solamente de la combustión incompleta de combustibles fósiles como el petróleo y sus derivados, y también de combustibles orgánicos como la biomasa, esto sucede cuando la temperatura de la flama es baja lo que ocasiona que el combustible no se queme correctamente generando una combustión incompleta (Glassman, 1989). El OC se emite desde una variedad de fuentes, incluyendo los procesos de combustión y emisiones biogénicas, así como también es producido por la oxidación de algunos precursores gaseosos (Minguillón, y otros, 2016).

Las principales fuentes mundiales de emisiones de EC incluyen la quema de biomasa abierta; quema residencial de carbón, madera, estiércol y residuos agrícolas; y la combustión de combustibles fósiles de vehículos y actividades industriales (Bond, y otros) (Wang, Hopke, & Utell, 2011). A nivel mundial, las fuentes móviles representan aproximadamente el 25% de las emisiones de la EC, de las cuales aproximadamente el 70% corresponden a la combustión del combustible diésel (Bond, y otros). En países de la Unión Europea y en EE. UU. existen regulaciones que obligan al uso de tecnologías de control de emisiones de diésel para los vehículos diésel (Johnson, 2006). Un ejemplo de ellos son los filtros de partículas diésel (DPF) que reducen en gran medida las emisiones de la EC de los motores. (Johnson, 2006)

Actualmente las emisiones de EC provienen en su mayoría de países en vías de desarrollo, ya que como se mencionó anteriormente los países desarrollados han adoptado tecnologías de control que han ido reduciendo significativamente sus emisiones. En la Ciudad de México como se puede observar en la **Figura 5** la fuente más significativa de EC son las fuentes móviles con un 87%, esto debido a la quema de combustibles fósiles como el diésel en el sector de transporte terrestre, seguidas por muy por debajo por las fuentes puntuales y fuentes de área con un 8% y 5% respectivamente (SEDEMA, 2016). Por lo cual es importante priorizar su atención en términos de reducir la exposición a la población.

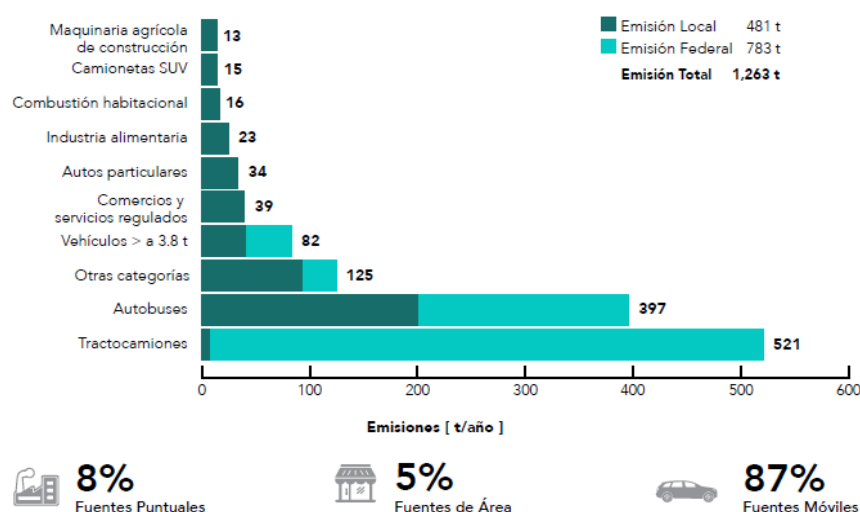


Figura 5. EC por sector en México, (SEDEMA, 2016)

Considerando lo anterior, es imprescindible diseñar e implementar medidas de reducción, orientadas a los vehículos a diésel, como los tractocamiones y los autobuses, los cuales, para el caso de la Ciudad de México, son representados en su mayoría por placa federal y no siguen la regulación adecuada (SEDEMA, 2016).

1.6.1 Efectos del carbono elemental en el medio ambiente y la salud de la población

El EC es uno de los principales contaminantes antropogénicos presentes en la atmósfera (Badarinath, Kharol, & Sharma, 2009), por lo que se le ha llegado a considerar como un indicador de contaminación atmosférica, se cree que afecta al clima ya que contribuye al calentamiento global, debido a que absorbe la radiación solar y calienta el sistema climático, lo cual tiene implicaciones en la elevación de temperatura en el aire, estudios recientes han

sugerido que la reducción del EC podría ser la forma más rápida para mitigar el calentamiento global. (Ban-Weiss, Cao, Bala, & Caldeira, 2012) (Anenberg, y otros, 2012). Las emisiones de EC están asociadas a efectos negativos sobre la salud humana y daños a los ecosistemas, es importante comentar que se han llegado a reportar valores de potencial de calentamiento de este compuesto de 460 y hasta 1500 veces más que el del CO₂ (SEDEMA, 2016).

La mayor concentración de EC se encuentra en las partículas finas (menor o igual a PM_{2.5}), y su inhalación se asocia con efectos nocivos para la salud, se ha determinado que puede llegar a causar cáncer y defectos de nacimiento (Frampton, y otros, 2004) (OMS, 2012). Se ha estimado que la exposición intensa al humo doméstico a causa de la combustión de combustibles sólidos (madera, carbón, residuos agrícolas) provoca la inhalación de partículas de BC y ha originado la muerte prematura de 2 millones de personas hasta el 2004, el 44% por neumonía, el 54% por enfermedades pulmonares crónicas y un 2% por cáncer de pulmón (OMS, 2004)

1.6.2 Métodos de cuantificación de carbono elemental

Existen diversos métodos para la medición del EC los dos principales son: método óptico y el método termo-óptico.

1.6.2.1 Método óptico

Debido a las propiedades ópticas del EC se calcula su concentración a través de la atenuación de la luz transmitida a través de un filtro, en donde se utilizan longitudes de onda. Para convertir la absorción de luz en masa de carbono es necesario un factor de conversión, que está establecido de forma experimental. Es un método no destructivo (el filtro se mantiene intacto) y se pueden utilizar filtros de fibra de vidrio, de cuarzo, de teflón etc. Para este método existen equipos como los etalómetros, microetalómetros, reflectómetros o los transmisómetros basados en el método óptico (Aethlabs, Codel International emissions monitoring solutions). En la **Figura 6** podemos observar un microetalómetro de Aethlabs, microAeth, Modelo AE51)



Figura 6. microAeth, Modelo AE51. Fuente: AEthlabs.

1.6.2.2 Método termo-óptico

Otro de los métodos utilizados para la medición de EC es el método termo-óptico, este método es el más utilizado y es donde se permite calcular la relación OC/EC, para ello es necesario calentar el filtro a temperaturas muy altas (hasta 800 °C) por lo que es un método destructivo y es necesario utilizar filtros de fibra de cuarzo. Para este método existen algunos equipos, en la **Figura 7** se puede observar el analizador de OC y EC (Sunset Laboratory Inc.) y el equipo Analizador de carbono total CM150 (UIC Inc.), estos equipos que son utilizados frecuentemente para la medición de este compuesto.



Figura 7. Analizador de OC y EC, Analizador de carbono total CM 150. Fuente: Sunset lab, UIC.

1.7 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

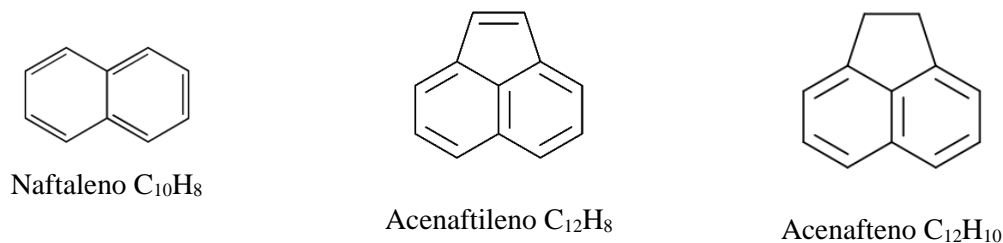
Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) constituyen una familia de compuestos ampliamente distribuida en el ambiente, que se caracterizan por contener dos o más anillos de benceno unidos entre sí. Contienen solamente carbono e hidrógeno, y son siempre estructuras polinucleares de tipo aromático (también se les conoce por hidrocarburos

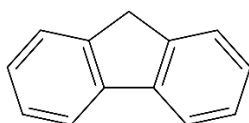
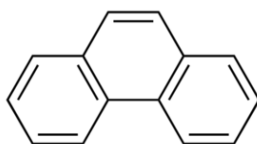
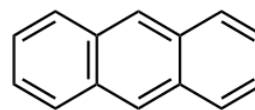
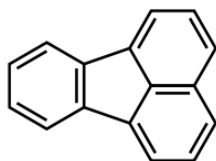
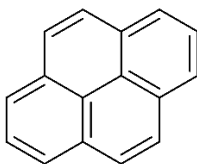
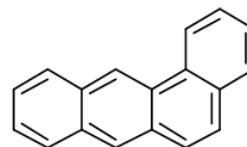
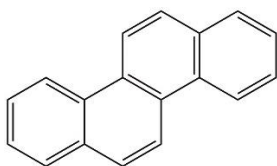
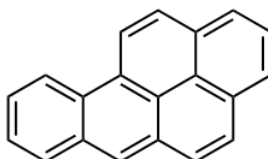
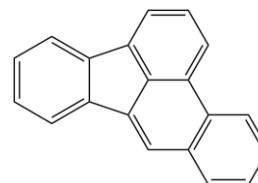
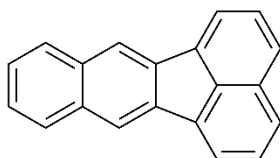
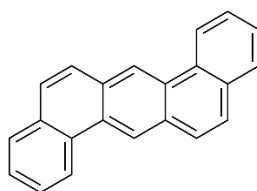
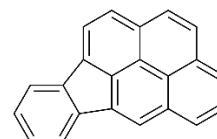
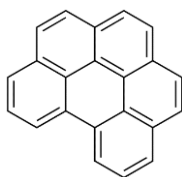
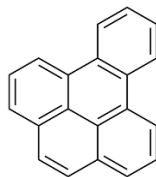
polinucleares). Los HAPs son sustancias lipófilas, tendencia que se incrementa con el aumento de la masa molecular y fotoquímicamente inestables, por lo que se degradan con la luz. Son altamente solubles en disolventes orgánicos y van desde moléculas semivolátiles a moléculas con puntos de ebullición altos. Los HAPs tienen puntos de fusión que van de 80 °C a 400 °C, puntos de ebullición de 200 °C a 570 °C y presiones de vapor de 10^{-4} atm. a 10^{-11} atm, por lo que se pueden encontrar en fase gas o adsorbidos/absorbidos en las partículas atmosféricas. (Henning & Howard, 2000).

Se forman durante la combustión incompleta de petróleo y sus derivados, pero también se emiten por la quema de todo tipo de materia orgánica, como carbón, madera, tabaco o vegetación en general (Albers, 1995). Los HAPs pueden formarse por la descomposición térmica de algunos materiales orgánicos que contengan carbono e hidrógeno. Su formación se basa en dos mecanismos principales: la pirolisis y la pirosíntesis (Bjorseth & Ramdahl., 1985). Entre las fuentes naturales de emisión de HAPs se encuentran los incendios forestales y erupciones volcánicas (Duan, Bi, Tan, Sheng, & Fu, 2007). Los automóviles, los aviones, los barcos, las plantas de generación de energía eléctrica, las incineradoras de residuos, las calefacciones de los edificios y el humo de tabaco, así como los alimentos ahumados son fuentes principales de HAPs, en general la tasa de formación de estos compuestos depende de las condiciones de combustión (OMS, 1998).

Se han detectado cerca de 500 HAPs en el aire, sin embargo, la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) solo monitorea 17 HAPs como contaminantes prioritarios en el aire (**Tabla 5**). Se ha demostrado que la genotoxicidad de los HAPs depende en gran medida de su estructura (OMS, 1998).

Tabla 5. Nombre, estructura y formula química de los HAPs analizados.



Fluoreno $C_{13}H_{10}$ Fenantreno $C_{14}H_{10}$ Antraceno $C_{14}H_{10}$ Fluoranteno $C_{16}H_{10}$ Pireno $C_{16}H_{10}$ Benzo[a]antraceno $C_{18}H_{12}$ Criseno $C_{18}H_{12}$ Benzo[a]pireno $C_{20}H_{12}$ Benzo[b]fluoranteno $C_{20}H_{12}$ Benzo[k]fluoranteno $C_{20}H_{12}$ Dibenzo[ah]antraceno $C_{22}H_{14}$ Indeno[1,2,3-cd]pireno $C_{22}H_{12}$ Benzo[ghi]perileno $C_{22}H_{12}$ Benzo[e]pireno $C_{20}H_{12}$

Algunas de las medidas preventivas para controlar las emisiones de HAPs a la atmósfera es el empleo de algunos combustibles de mayor calidad (mayor poder calorífico, menor contenido de azufre, etc.), la mejora en la eficiencia de los motores y el uso de los sistemas de postratamiento de gases, estas medidas han conducido a una reducción de la presencia de

estos compuestos en el escape del motor, bajando así el potencial carcinogénico de las emisiones (Yan, y otros, 2005) (Henning & Howard, 2000).

1.7.1 Efectos en la salud de los hidrocarburos aromáticos policíclicos

La importancia en el estudio de los HAPs reside en su toxicidad, en diversas investigaciones se ha mostrado que varía dependiendo de las rutas de exposición (oral, dérmica, olfativa) (Schneider, Roller, Kalberlah, & Schuhmacher-Wolz, 2002) y su estructura molecular, donde influyen factores como el tamaño, la forma de las moléculas y la presencia de sustituyentes en determinadas posiciones de los anillos bencénicos (CODEX, 2004).

A excepción del benzo[*a*]pireno (BaP) existe escasa información toxicocinética acerca de los HAPs, por lo que se le ha considerado como el marcador tradicional de exposición de estos compuestos, debido a que se encuentra en la mayoría de las fuentes de HAPs. Mediante diferentes estudios se ha evidenciado que es posible comparar el efecto carcinogénico de los HAPs individuales con el B[*a*]P y cuantificarlo mediante un factor de conversión, este factor es el TEF (*Toxic Equivalence Factor*) (IARC, 2010). En la **Tabla 6** se muestra el TEF (Nisbet & Lagoy, 1992) correspondiente a cada compuesto ordenados según su peso molecular. Como puede observarse, salvo alguna excepción, el potencial toxicológico de los compuestos crece conforme el peso molecular del HAP es mayor.

Tabla 6. Abreviatura, factor de toxicidad y peso molecular de los HAPs.

Compuesto	Abreviatura	TEF	PM (g/mol)
Naftaleno	Naf	0.001	128.171
Acenaftileno	Actil	0.001	152.192
Acenafteno	Acno	0.001	154.208
Fluoreno	Fno	0.001	166.219
Fenantreno	Fen	0.010	178.229
Antraceno	Ant	0.001	178.229
Fluoranteno	Flt	0.001	202.251
Pireno	Pir	0.001	202.251
Benzo[<i>a</i>]antraceno	BaA	0.100	228.228
Criseno	Cris	0.010	228.228

Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	<i>BbF</i>	0.100	252.309
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	<i>BkF</i>	0.100	252.309
Benzo[<i>a</i>]pireno	<i>BaP</i>	1.000	252.309
Indeno[1,2,3-<i>cd</i>]pireno	<i>I123cdP</i>	0.100	278.347
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	<i>BghiP</i>	0.010	276.331
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	<i>DBahA</i>	1.000	276.331

La IARC también ha incluido una clasificación de los HAPs y los ha clasificado en cuatro categorías según su toxicidad. En la **Tabla 7** se puede observar dicha clasificación.

Tabla 7. Clasificación de toxicidad de los HAPs.

Categoría	Toxicidad
Grupo 1	Con evidencia suficiente de carcinogenicidad en humanos
Grupo 2^a	Probablemente carcinogenicidad en humanos
Grupo 2B	Posiblemente carcinogenicidad en humanos
Grupo 3	El agente o la exposición no es clasificable como carcinógeno para humanos
Grupo 4	El agente o mezcla no es probable carcinógeno en humanos

Fuente: (IARC, 2010)

El BaP fue clasificado por la IARC en el grupo 1 (IARC, 2010). Otros HAPs como el Ant, Cris, BbF, B_jF, BkF, BaP, DBahA, DBa_iP e I123-*cd*P, también se ha encontrado que son cancerígenos en animales de laboratorio después de la inhalación o ingesta (IARC, 2010).

Los HAPs con bajo peso molecular son absorbidos por el organismo en mayor medida que los que poseen mayor peso molecular, los HAPs se distribuyen en el organismo por casi todos los órganos, siendo capaces incluso de atravesar la barrera placentaria y alcanzar el feto (Albers, 1995). En cuanto a su metabolismo, estos compuestos son transformados por diferentes vías en moléculas más polares y se eliminan a través de la orina y las heces, de manera que no existe bioacumulación en el organismo. Sin embargo, algunos HAPs se transforman en metabolitos muy reactivos, los cuales se unen al ADN y forman aductos, los

cuales son los responsables de la mutagenicidad y carcinogenicidad que se les atribuye a los HAPs (Schooten, y otros, 1997).

Aun a pesar de todos los estudios que demuestran su toxicidad, en México no existe regulación alguna que ayude a disminuir la exposición de la población a estos compuestos, por lo que a partir de hace algunos años se ha incrementado su estudio para promover que sean tomado en cuenta.

1.8 Técnicas extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Hay diversas técnicas para la extracción de los HAPs en partículas y en todas ellas se requiere disolventes para su extracción. La literatura menciona la extracción por Soxhlet y la extracción asistida por ultrasonido, cabe recalcar que hay más técnicas, pero debido al alto porcentaje de extracción de estas dos técnicas antes mencionadas son las mayormente utilizadas. (Christensen, 2003).

1.8.1 Extracción por Soxhlet

La extracción por Soxhlet consiste en una difusión del analito al solvente por múltiples contactos. Durante la extracción, el disolvente se calienta y se evapora en un matraz, pasando a una torre de refrigeración o condensador y posteriormente gotea sobre la muestra. Una vez alcanzado un volumen determinado, el disolvente pasa de nuevo por un brazo-sifón, al matraz de vaporación donde se evapora de nuevo, dejando la muestra extraída en el matraz. Este ciclo se repite numerosas veces. Una ventaja de este método es que la muestra está en contacto repetidas veces con porciones limpias de disolvente, sin embargo, es necesario el uso de una gran cantidad de volumen de disolvente (250 mL aprox.), y los tiempos requeridos para la extracción son largos (16-20 horas) (Yang, y otros, 2007) (He, y otros, 2010) (Lin, y otros, 2008).

1.8.2. Extracción por ultrasonido

En la extracción asistida por ultrasonido la agitación provocada por las ondas sonoras genera un fenómeno de cavitación acústica, el cual consiste en la formación de burbujas y su posterior implosión. El colapso de estas burbujas genera microgradientes de presiones y temperaturas durante pequeños intervalos de tiempo. Esto provoca una mejor penetración del

solvente en el sólido. Durante el proceso, la muestra se introduce en un vaso o matraz junto con el disolvente y se somete a los ultrasonidos durante tiempos relativamente cortos comparados con el método de extracción por Soxhlet. El extracto se separa y el proceso se repite de nuevo, empleando disolvente puro. Se trata de un método simple y rápido que no requiere de equipo especializado (Mao I. F., Chen, Lin, & Chen, 2007) (Martínez-Parreño, Llorca-Pórcel, & Valor, 2008) (Rey-Salgueiro, y otros, 2009).

1.9 Métodos de análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Los métodos analíticos más utilizados para la identificación y cuantificación de los HAPs en partículas son la cromatografía de líquidos (HPLC) o la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-EM).

1.9.1 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)

La cromatografía de gases consiste en el arrastre de un líquido volátil o soluto gaseoso mediante una fase móvil gaseosa, poniéndolo en contacto con una fase estacionaria que recubre el interior de una columna tubular abierta o que se encuentra sobre soporte sólido. En el análisis de los HAPs, el gas portador es helio, aunque existen casos en los que se usa hidrógeno, esto varía dependiendo del método de detección (Rojas, Milquez, & Sarmiento, 2011). Existen diversos métodos de detección que pueden emplearse en la cromatografía de gases: conductividad térmica, ionización de llama, captura electrónica, espectrometría de masas. La espectrometría de masas (MS) es el método que se utiliza para el análisis de los HAPs, aunque en algunas referencias también se utiliza el método de ionización de llama (FID) (Rojas, Milquez, & Sarmiento, 2011) o en un conjunto de las dos GC-MS-FID (Correa & Arbilla, 2006). La espectrometría de masas se basa en la ionización de las moléculas gaseosas, acelerándolas en un campo eléctrico y separándolas de acuerdo con su masa. El proceso de ionización se realiza típicamente mediante impacto de electrones (EI), el cual suministra suficiente energía para que las moléculas se rompan en diversos fragmentos. En cuanto a los FID, estos se basan en la detección de iones formados durante la combustión de compuestos orgánicos bajo una llama de hidrógeno. La generación de estos iones es proporcional a la concentración de las especies. Para los hidrocarburos, los factores de respuesta son iguales al número de carbonos presentes en la molécula (Schofield, 2008). De

este modo los HAPs se distinguen fácilmente, analizando el tiempo de retención para diferenciar isómeros.

1.9.2 Cromatografía de líquidos (HPLC)

En la cromatografía de líquidos (HPLC) la fase móvil empleada para el análisis de HAPs es una mezcla de acetonitrilo y agua. En cuanto a la tecnología de detección, el equipo más empleado es el detector por fluorescencia. Su funcionamiento es con compuestos que son capaces de absorber energía en forma de radiación electromagnética, generalmente de onda corta (gamma, X, UV, etc.) excitándose y liberando dicha energía en forma de radiación de mayor longitud de onda (espectro visible) al volver a su estado fundamental. La radiación procede de una fuente de excitación, principalmente una lámpara de Xe, pasa a través de un filtro o monocromador, golpeado la muestra. Una porción de la radiación incidente es absorbida por la muestra, mientras que el resto es emitido a través de un segundo monocromador hacia el detector. Cada compuesto posee longitudes de onda específicas en las que absorbe (excitación) y emite (emisión) luz por lo que de este modo se pueden identificar cada compuesto (Viegas, Novo, Pinho, & Ferreira, 2012) (Hernández, Ballesteros, & Aranda, 2013) (Martins, y otros, 2012). Una de las desventajas de la utilización de este método es que no todos los compuestos tienen esta propiedad, un ejemplo de ello es el acenaftileno (Castro, y otros, 2009).

1.9.3 Método TO-13A de la EPA

El método TO-13A de la EPA es el método recomendado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los EE. UU. para la extracción y análisis de compuestos orgánicos, este método consiste en la extracción de los compuestos orgánicos por medio de extracción por Soxhlet y para su posterior análisis se realiza por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Este método analítico recomienda que la eficiencia de extracción de los compuestos orgánicos en partículas debe oscilar entre el 60% y el 120%. (EPA, 1999)

1.9.4 Ventajas y desventajas de las metodologías de análisis

La cromatografía líquida (HPLC) y la cromatografía de gases (CG) tienen diversas y ventajas y desventajas, esta última en particular tiene la ventaja de disponer de detectores mucho más

universales (el de ionización de llama), los métodos son más simples, más rápidos y más sensibles que los de la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) (Ruiz-Guerrero & Bertoncini, 2010). La instrumentación requerida para cromatografía de gases también es mucho más sencilla y económica que la empleada en HPLC. Sin embargo, en la cromatografía de gases, la influencia de la temperatura sobre la distribución del equilibrio es considerable. Como se ha visto, la cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la muestra son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400 °C. En cambio, cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica separativa adecuada suele ser la cromatografía HPLC (Ruiz-Guerrero & Bertoncini, 2010). En la **Tabla 8** se pueden observar algunos estudios donde se emplean estas técnicas de extracción y métodos de análisis de los HAPs.

Tabla 8. Técnicas de extracción y métodos de análisis de HAPs para muestras de diésel.

Técnicas de extracción	Extracción Soxhlet		Extracción por ultrasonido	
Método de análisis	GC-MS	HPLC	GC-MS	HPLC
Solventes	DCM- Hexano (1:1)	DCM	DCM	DCM-MeOH- (1:1)
Tiempo de extracción (h)	24	20	1	0.5
Fase móvil	He	ACN-H ₂ O	He	ACN-H ₂ O
Emisión	PM diésel	PM ambiental	PM diésel	PM ambiental

ACN=Acetonitrilo, DCM= Diclorometano, He=Helio, (Feng, y otros, 2009) (Smith & Harrison, 1996) (Song, y otros, 2011) (Mao, Chen, Lin, & Chen, 2007).

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La sustitución de diésel por biodiésel tiene como beneficio la disminución de las emisiones de partículas, carbono elemental e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

2.2 Objetivos

Objetivo general

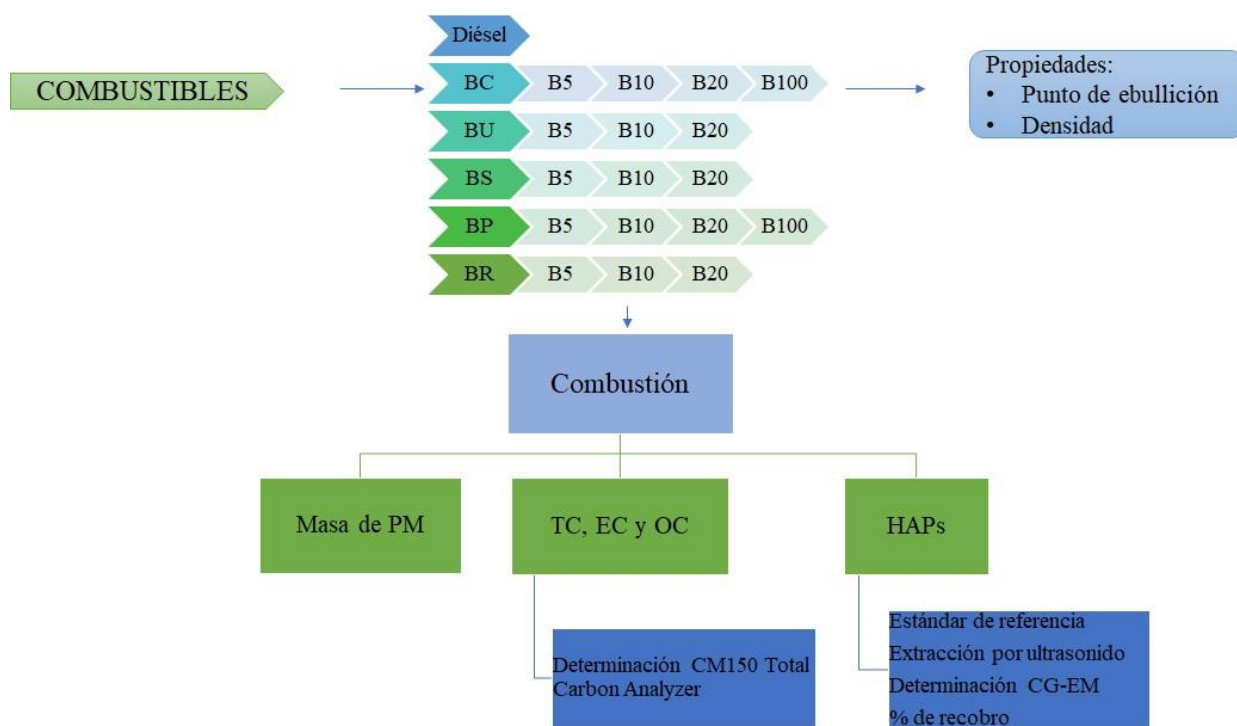
- ❖ Cuantificar y comparar las emisiones del carbono elemental y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en las partículas emitidas por la combustión de diésel y diferentes mezclas de biodiésel.

Objetivos específicos

- ❖ Determinar la concentración de partículas emitidas por la combustión de diésel y biodiésel.
- ❖ Extraer los compuestos orgánicos presentes en las partículas mediante extracción asistida por ultrasonido (EAU).
- ❖ Cuantificar el carbono elemental mediante el método termo-óptico con un analizador de carbono.
- ❖ Identificar y cuantificar a los hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante CG-EM.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología llevada a cabo en este proyecto de investigación. Se describen los procedimientos, los combustibles utilizados y las técnicas analíticas que se emplearon.



3.1 Obtención de los combustibles

Para la realización de este estudio se emplearon un total de seis combustibles obtenidos de diversas materias primas algunos fueron procesados en el laboratorio y otros proporcionados por terceros. En la **Tabla 9** se encuentran los combustibles con sus identificaciones (ID) y abreviaturas.

Los combustibles utilizados fueron:

1. El diésel (**DIE**) que se adquirió en una gasolinera ubicada en el Área Metropolitana de la Ciudad de México, que debe cumplir con las especificaciones establecidas en la NOM-016-CRE-2016 (ANEXO A).
2. Se empleó un biodiésel comercial (**BC**) proporcionado por la empresa Biofuels de México S.A. de C.V., el cual se elabora principalmente con aceite de soya ya que es

obtenido de aceites usados de cocina proporcionados por algunos restaurantes del Área metropolitana de la Ciudad de México.

3. Utilizando aceites usados de cocina se obtuvieron tres biodiésel a partir del proceso de transesterificación (ANEXO B), donde las materias primas se obtuvieron en un negocio de antojitos mexicanos en Santa Fe, la cafetería de la UAM-A y una rosticería de pollo.
 - Santa Fe (**BS**)
 - UAM-A (**BU**)
 - Rosticería (**BR**).
4. Por último, el quinto biodiésel se obtuvo con grasa de pollo a través del proceso de transesterificación (**BP**).

Tabla 9. Abreviatura e identificación (ID) de los combustibles utilizados.

#	Combustible	ID	Abreviatura
1	Diésel	--	DIE
2	Biodiésel comercial	B3	BC
3	Biodiésel UAM-A	B2	BU
4	Biodiésel Santa Fe	B1	BS
5	Biodiésel de pollo	B4	BP
6	Biodiésel rosticería	B5	BR

En la **Figura 8** se muestran los cinco biodiésel estudiados. Los biodiésel obtenidos por el proceso de transesterificación pasaron por un proceso de lavado y secado antes de ser utilizados para elaborar las mezclas con diésel (ANEXO C).

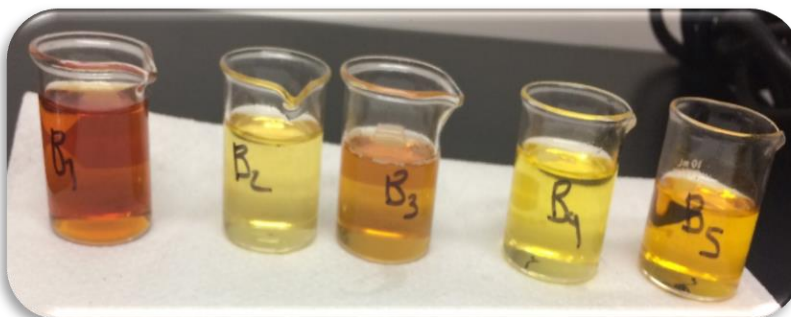


Figura 8. Fotografía de los biodiésel utilizados en el presente proyecto y sus respectivos ID.

3.1.1 Mezclas

Se prepararon mezclas de los biodiésel con diferentes porcentajes de diésel B5 (5 % de biodiésel, 95 % de diésel), B10 (10 % de biodiésel, 90 % de diésel) y B20 (20 % de biodiésel, 80 % de diésel) y en algunos casos B100 (100% biodiésel). Obteniendo un número total de 18 mezclas de los diversos combustibles. En la **Figura 9** se muestran las tres mezclas del biodiesel Santa Fe.



Figura 9. Preparación de las mezclas del biodiésel Santa Fe.

En la **Tabla 10** se puede observar el total de muestras realizadas en el proyecto, desglosando cada mezcla y cada combustible.

Tabla 10. Cantidad de muestras utilizadas en este proyecto.

Combustible	Experimentos/Muestreos*				Total de muestras
Diésel	1				1
Biodiésel	Mezclas				
	B5	B10	B20	B100	
<i>Comercial (BC)</i>	1	1	1	1	4
<i>UAM (BU)</i>	1	1	1	-	3
<i>Santa Fe (BS)</i>	1	1	1	-	3
<i>Pollo (BP)</i>	1	1	1	1	4
<i>Rosticería (BR)</i>	1	1	1	-	3
Total de muestras	5	5	5	2	18

3.2 Medición de parámetros de los combustibles utilizados

La importancia de la medición de algunos parámetros relacionados con el diésel y biodiésel se relaciona con el control de calidad que debe tener el combustible; existen diversas normas que especifican los requerimientos que deben cumplir los combustibles para su utilización. Los parámetros que se pudieron medir a los combustibles que se emplearon en el presente proyecto fueron: El punto de inflamación y la densidad.

3.1.1 Punto de inflamación o Flash point

La determinación del Flash point (punto de inflamación) se realizó siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D92-05 (ANEXO D).

3.1.2 Densidad

En la determinación de la densidad de los combustibles utilizados en este proyecto se siguió el procedimiento de la norma ASTM D 1298 (ANEXO D).

3.3 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se desarrolló de la siguiente manera: Los bloques son la cantidad de veces que se realizó el muestreo de los combustibles para cada compuesto a determinar, en el caso de las partículas se muestrearon por duplicado (bloques 1 y 2), en cuanto a los HAPs y el carbono sólo se muestreo una vez (bloque 1). En la **Tabla 11** se puede observar las abreviaturas de cada combustible y sus mezclas para cada compuesto. Cada muestreo se realizó a las mismas condiciones, se muestreo 1 mL de combustible y se midió el tiempo de cada combustión (ANEXO E).

Tabla 11. Diseño de experimentos.

Partículas			HAPs			Carbono		
Bloque	Materia prima	Mezcla	Bloque	Materia prima	Mezcla	Bloque	Materia prima	Mezcla
1	DIE	-	1	DIE	-	1	DIE	-
1	BC	B5	1	BC	B5	1	BC	B5
1	BC	B10	1	BC	B10	1	BC	B10
1	BC	B20	1	BC	B20	1	BC	B20
1	BC	B100	1	BC	B100	-	-	-
1	BU	B5	1	BU	B5	1	BU	B5
1	BU	B10	1	BU	B10	1	BU	B10
1	BU	B20	1	BU	B20	1	BU	B20
1	BS	B5	1	BS	B5	1	BS	B5
1	BS	B10	1	BS	B10	1	BS	B10
1	BS	B20	1	BS	B20	1	BS	B20
1	BP	B5	1	BP	B5	1	BP	B5
1	BP	B10	1	BP	B10	1	BP	B10
1	BP	B20	1	BP	B20	1	BP	B20
1	BP	B100	1	BP	B100	-	-	-
1	BR	B5	1	BR	B5	1	BR	B5
1	BR	B10	1	BR	B10	1	BR	B10

1	BR	B20	1	BR	B20	1	BR	B20
2	DIE	-	-	-	-	-	-	-
2	BC	B5	-	-	-	-	-	-
2	BC	B10	-	-	-	-	-	-
2	BC	B20	-	-	-	-	-	-
2	BU	B5	-	-	-	-	-	-
2	BU	B10	-	-	-	-	-	-
2	BU	B20	-	-	-	-	-	-
2	BS	B5	-	-	-	-	-	-
2	BS	B10	-	-	-	-	-	-
2	BS	B20	-	-	-	-	-	-
2	BP	B5	-	-	-	-	-	-
2	BP	B10	-	-	-	-	-	-

3.4 Muestreo de los combustibles y sus respectivas mezclas

Se implementó un sistema con un protocolo de muestreo en el laboratorio de “Química Atmosférica” en el edificio W de las instalaciones de la UAM-Azcapotzalco.

3.4.1 Diseño del sistema de muestreo

Se construyó una chimenea de aluminio de 30 cm aproximadamente (1), conectada a un porta filtro (2) y a una bomba de vacío (3), para asegurar que todas las emisiones de la quema del combustible sean colectadas en el filtro. La chimenea fue sostenida por un soporte universal (4) colocada al lado de la parrilla de calentamiento (5) con el crisol que contiene la mezcla. En la **Figura 10** se observa el sistema de muestreo, así como la secuencia en el protocolo implementado en este proyecto.



Figura 10. Fotografía del Sistema de muestreo.

3.4.2 Protocolo de muestreo

Se realizaron pruebas preliminares para determinar el protocolo de muestreo y sus condiciones, esto se pudo llevar acabo cuando se consiguió la repetitividad en los resultados.

En la parrilla previamente calentada y con la temperatura necesaria se colocó el crisol porcelanizado de 15 ml al cual después de 5 min y con la temperatura medida se le agregó un mililitro de cada mezcla de diésel y biodiésel, para posteriormente provocar la ignición, medir el tiempo de duración de la flama y coleccionar las emisiones en el filtro (**Figura 11**).

3.4.2.1 Condiciones de muestreo

- Temperatura de parrilla: 240 ± 10 °C
- Temperatura del crisol: 200 ± 10 °C
- Tiempo de calentamiento de la parrilla: 30 min.
- Sin suministro de aire.

* Todas las temperaturas fueron medidas con una pistola de temperatura y se determinaron al realizar pruebas preliminares.



Figura 11. Fotografía del muestreo

3.5 Determinación de masa de partículas

3.5.1 Acondicionamiento de filtros

Para el muestreo se utilizaron filtros de cuarzo para el EC y de fibra de vidrio para PM y HAPs de la marca Pall Inc Sciences de 100 mm de diámetro. Los cuales fueron estabilizados y puestos a peso constante antes de utilizarse.

El procedimiento de estabilización de los filtros se realizó con las siguientes condiciones:

- Condiciones de acondicionamiento en Mufla: Temperatura 300 °C por 12 horas en los filtros de fibra de vidrio y 700 °C para los filtros de cuarzo.

Condiciones de estabilización en desecador: Temperatura 24 °C y humedad relativa 23 %, hasta peso constante.

3.5.2. Masa de partículas

Se determino la masa de partículas presente en los filtros por gravimetría, esto se realizó pesando cada filtro en blanco al empezar cada muestreo, se colectaban las partículas y después de terminar la colección se volvía a pesar el filtro para determinar la masa de partículas por diferencia de pesos. Cada mezcla se realizó por duplicado, se determinó el

promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación. En la **Figura 12** se puede observar un filtro antes y después del muestreo.

La masa de las partículas se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$\text{Masa de partículas (mg)} = \text{Peso final del filtro (mg)} - \text{Peso inicial del filtro (mg)}$$

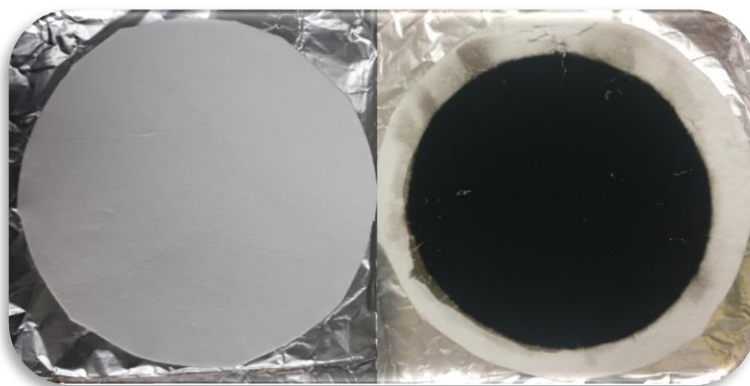


Figura 12. Fotografía del filtro antes y después del muestreo.

3.6 Extracción de los compuestos orgánicos

3.6.1 Preparación del estándar de fortificación

Antes de realizar el proceso de extracción, se preparó un Estándar de fortificación, el cual se adicionó a los filtros al inicio del proceso de extracción. El estándar contenía 11 HAPs deuterados. Los HAPs deuterados son compuestos que no se encuentran en las muestras reales, pero que son compuestos idénticos a los HAPs reales sólo que contienen un átomo de deuterio en lugar de uno de hidrógeno (**Tabla 12**), su función es la de cuantificar, por medio de dilución isotópica, los HAPs reales que se encuentran en la muestra. Este “Estándar de fortificación”, se preparó en un intervalo de concentraciones conocidas, las cuales fueron previamente calculadas con pruebas preliminares de las muestras reales (**Figura 13**). En el caso de este estudio, la cantidad de estándar que se adicionó a los filtros en el proceso de extracción fueron 300 μL a cada $\frac{1}{4}$ de filtro extraído, en la **Tabla 12** se presenta el nombre de los HAPs y su masa adicionada.

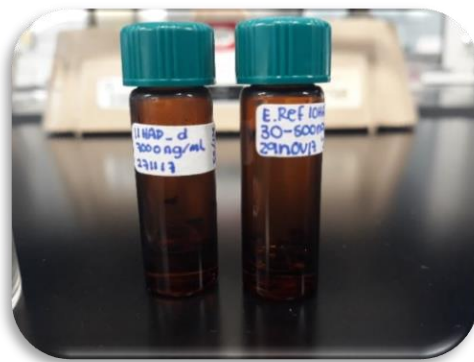


Figura 13. Estándar de fortificación.

Tabla 12. Estándar de fortificación de los 11 HAPs-d.

HAP-d	μL adicionados al estándar	μL adicionados al filtro	Masa final en el filtro (ng)
Naf-d8	310	300 μL	93
Acenafteno-d10	350		105.315
Fennantreno-d10			
Criseno-d12			
perileno-d12	350		
Pireno-d10			225
Fluoranteno-d10	350		105
Benzo[a]Antraceno-d12	360		216
B[b]Fluranteno-d12	380		228
B[a]Pireno-d12	410		246
B[ghi]Perileno-d12	410		246

3.6.2 Proceso de extracción por ultrasonido

Para el proceso de extracción de los compuestos orgánicos se utilizó la técnica de extracción por ultrasonido, modificada del método TO-13A de la EPA. Se utilizó $\frac{1}{4}$ parte del filtro, ya que las pruebas realizadas previamente mostraron que dicha fracción era suficiente para

extraer los compuestos de las partículas colectadas en los filtros. En la **Figura 14** se puede observar el equipo disponible en el laboratorio para la extracción de los compuestos.



Figura 14. Equipo de extracción y reducción.

3.6.2.1 Extracción

El filtro se colocó en un matraz Erlenmeyer esmerilado de 125 mL previamente etiquetado. Posteriormente, se le adicionó 15 mL de cloruro de metileno (DCM) hasta cubrir todo el filtro. Las muestras se colocaron en un baño de ultrasonido (BRANSON, 1510) a temperatura de 60 °C colocando un refrigerante en la boca de los matraces para evitar que el DCM se evaporara y se perdiera junto con los analitos de interés, por su bajo punto de ebullición (40 °C). En la **Figura 15** se observan dos filtros colocados dentro de los matraces correspondientes para su posterior extracción.

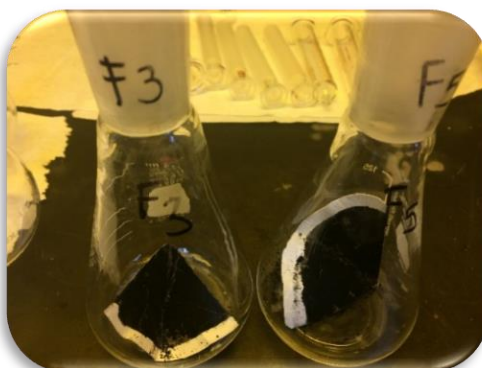


Figura 15. Fotografía de los filtros adicionados para el proceso de extracción.

Las condiciones de la extracción fueron las siguientes:

- Temperatura del ultrasonido: $T \approx 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura del refrigerante con anticongelante: $T \approx -3\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Periodos de extracción: $p = 2$.
- Tiempo de cada extracción: $t = 30\text{ min}$.

Se realizaron dos extracciones para asegurar que se extrajeron todos los compuestos de interés, en la segunda extracción se le adicionó 10 mL de cloruro de metileno (DCM). Después de las extracciones, se dejaron enfriar las muestras para posteriormente reducirse a 1 mL. En la **Figura 16** se observa el sistema de extracción de cuatro muestras.

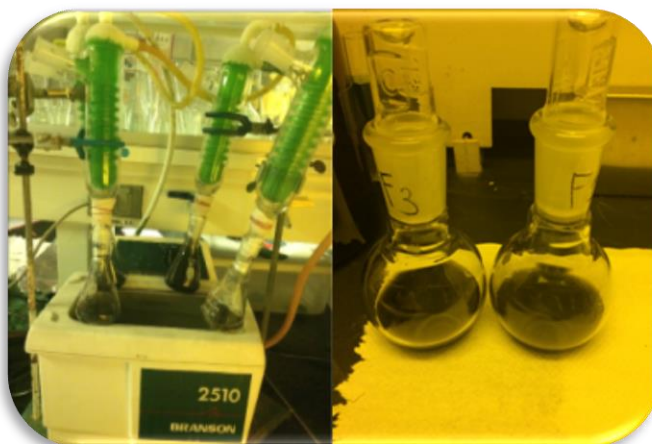


Figura 16. Fotografía del sistema de extracción por ultrasonido.

3.6.2.2 Reducción

Los extractos se colocaron en matraces de bola esmerilados y se llevó a cabo la reducción en un rotaevaporador (BÜCHI, 461 Water Bath), con el fin de concentrar las muestras a un volumen aproximado de un mililitro (**Figura 17**). Las condiciones en el rotaevaporador fueron las siguientes:

- Temperatura (rotaevaporador): $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Vacío: 5 in Hg.
- RPM: 120.



Figura 17. Rotavapor utilizado para la reducción de la muestra.

3.6.2.3 Filtración y aforo

Los concentrados se filtraron con acrodiscos en matraces aforados de 1 mL, realizando varios enjuagues para evitar pérdidas de los analitos de interés. En la **Figura 18** se observa el proceso de filtración y aforo de la muestra.

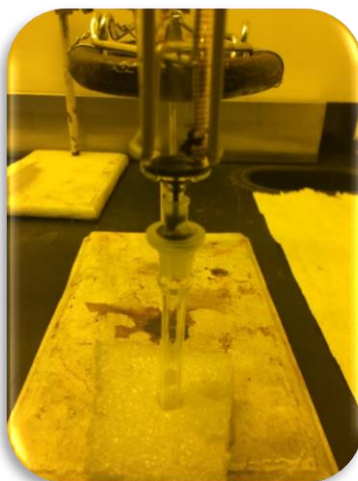


Figura 18. Filtración y aforo de la muestra

3.6.2.4 Almacenamiento

Los extractos se traspasaron a viales color ámbar previamente etiquetados y se almacenaron a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, para su posterior análisis por CG-EM (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas). En la **Figura 19** se observan dos viales etiquetados con la muestra.



Figura 19. Fotografías de las muestras almacenadas para su análisis por CG-EM.

3.7 Evaluación de la técnica de extracción

De acuerdo con el método TO-13A de la EPA, se considera el método de extracción es aceptable si los porcentajes de recobro de las muestras oscilan entre el 60 y 120%, por lo que para determinar ese porcentaje de extracción se realizó una evaluación de la eficiencia de la técnica de extracción, determinando los porcentajes de recuperación o de recobro. Para este proceso en particular, se realizaron 4 extracciones con 4 filtros diferentes (muestras reales), en donde se fortificó $\frac{1}{4}$ de filtro con 100 μL con los HAPs deuterados a una concentración conocida (93-246 ng/mL), posteriormente se realizó el proceso de extracción y se le adicionó a cada vial 100 μL de un estándar interno, en este caso en particular, fue el BaA a una concentración conocida, para permitir la determinación de compuestos y para calcular el porcentaje de recuperación de estos HAPs. En la **Tabla 13** se observan los HAPs utilizados para la evaluación de la técnica de extracción.

Tabla 13. Estándar de HAPs-deuterados adicionados para la evaluación de técnica de extracción.

HAPs-deuterados	Volumen de adición al estándar (μL)	Masa final en el filtro (μg)	Volumen de fortificación al filtro (μL)
Naftaleno-d8	155	93	
Acenafteno-d10		105.315	
Fenantreno-d10	175		
Criseno-d12			
Perileno-d12			
Fluoranteno-d10	175	225	

Pireno-d10	150	105	100 µL
Benzo[b]Fluranteno-d12	190	228	
Benzo[a]Pireno-d12	205	246	
Benzo[ghi]Perileno-d12	205	246	
Benzo [a] antraceno	--	216	100 µL

En la **Tabla 14** se presentan los porcentajes de recobro que se obtuvieron al analizar cuatro mezclas diferentes, donde se puede observar que los promedios oscilaron entre el 62% y el 67%.

Tabla 14. Porcentajes de recobro

	DIESEL	B5	B10	B20
Naftaleno-d8	62	65	69	74
Acenafteno-d10	65	66	76	72
Fenantreno-d10	65	66	75	76
Fluoranteno-d10	67	65	77	72
Pireno-d10	66	63	74	68
Criseno-d12	58	57	62	58
Benzo[b]fluoranteno-d12	67	66	67	60
Benzo[a]pireno-d12	65	65	62	53
Perileno-d12	68	68	67	57
Benzo[ghi]perileno-d12	63	59	44	30
Mínimo	58	57	44	30
Máximo	68	68	77	76
Promedio	65	64	67	62

3.8 Determinación de carbono elemental y carbono orgánico

La determinación de TC, EC y OC se llevó a cabo mediante el equipo CM150 Total Carbon Analyzer, ubicado en el departamento de Ciencias de la Tierra de la UNAM. El Total Carbon Analyzer es un sistema analítico completo capaz de medir el TC, el OC y el EC en muestras sólidas y / o líquidas, cuenta con un horno de combustión a alta temperatura, un módulo de acidificación y un detector de CO₂. La muestra se pesó inicialmente en un recipiente de platino o porcelana, para posteriormente colocarlo en una cuchara de cuarzo que se introdujo en el equipo a una atmósfera de oxígeno a alta temperatura (aprox. 950 °C). En ese entorno, todo el carbono dentro de la muestra se oxidó rápidamente a CO₂. El dióxido de carbono resultante se depositó en el Coulómetro de CO₂, donde se mide automáticamente. El Coulómetro del equipo mide las diversas formas de carbono (TC, TOC y TIC) las cuales se distinguen por la forma en que se forma el CO₂, ya sea por combustión o por acidificación (UIC, 2018) (**Figura 20**).

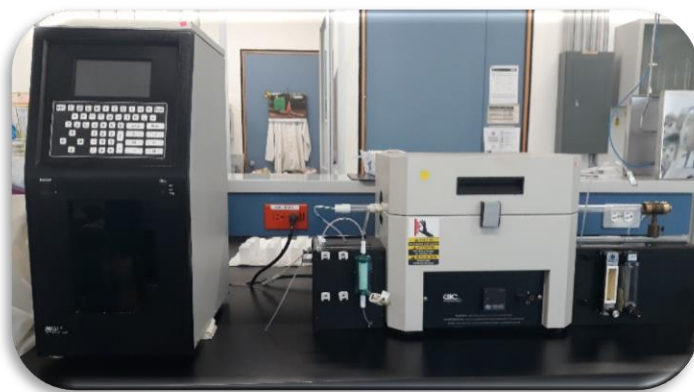


Figura 20. Analizador de carbono total CM150.

3.9 Determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

El análisis de los HAPs en las muestras de partículas provenientes de la emisión de diésel y biodiésel (B5, B10, B20 y B100) se llevó a cabo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), mediante un CG modelo 6890, acoplado a un EM modelo 5973, Hewlett Packard que se encuentra en el laboratorio de Química Atmosférica de la UAM-A. En la **Figura 21** se puede observar el Cromatógrafo de gases.



Figura 21. Fotografía del Cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas.

Los HAPs se analizaron en el detector EM por impacto electrónico (IE) a 70 eV, con una columna capilar Agilent HP-5MS, 5% Phenyl Methyl Siloxane. Las condiciones de operación del CG-EM se muestran en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Condiciones de operación para el análisis de HAPs por CG-EM.

Dispositivo	Condiciones de operación para el análisis			
Horno	Rampa de calentamiento:			
	Incremento, °C min ⁻¹	Temperatura, °C	Tiempo permanencia, min.	Tiempo de corrida, min.
		40	1	1.0
	50	120	1	2.4
	5	305	0	41.0
	20	330	6	47.85
Inyector	Temperatura: 300 °C.			
	Modo: Sin división “Splitless”			
	Volumen de inyección: 1 µL			
	Gas de acarreo: Helio (99.999 %) a 1.2 mL min ⁻¹ .			
EM	Temperatura cuadrupolo: 150 °C.			
	Temperatura fuente de iones: 230 °C.			

En la **Tabla 16** se enlistan los HAPs y HAPs-d analizados por el CG-EM con sus respectivas abreviaturas.

Tabla 16. HAPs y HAPs-d analizados en este proyecto.

HAPs	Abreviatura	HAPs	Abreviatura
Naftaleno	Naf	Reteno	Ret
Naftaleno-d8	Naf-d8	Criseno	Cris
Acenaftileno	Actil	Criseno-d12	Cris-d12
Acenafteno	Acno	Benzo[b]fluoranten o	BbF
Acenafteno-d10	Acno-d10	Benzo[k]fluoranten o	BkF
Fluoreno	Fno	Benzo[b]Fluranteno -d12	BbF-d12
Fenantreno	Fen	Benzo[e]pireno	BeP
Fenantreno-d10	Fen-d10	Benzo[a]pireno	BaP
Antraceno	Ant	Benzo[a]pireno-d12	BaP-d12
Fluoranteno	Flt	Perileno	Per
Fluoranteno-d10	Flt-d10	Perileno-d12	Per-d12
Pireno	Pir	Indeno[1,2,3- cd]pireno	I123cdP
Pireno-d10	Pir-d10	Dibenzo[a,h]antrac eno	DBahA
Benzo[a]antraceno	BaA	Benzo[ghi]perileno	BghiP
Benzo[a]Antraceno -d12	BaA-d12	Benzo[ghi]perileno- d12	BghiP-d12

3.10 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se utilizó el software STATISTICA v. 10 (Statsoft, OK, EUA). En donde se analizaron solo 16 mezclas de las 18 mezclas, el diésel y los cinco biodiésel con sus respectivas mezclas (B5, B10, B20). Se usó estadística no paramétrica debido a que las distribuciones de las muestras no fueron normales. Se aplicó la prueba U de Mann-Whitney para evaluar los resultados tanto de partículas, como de TC y HAPs. En la **Tabla 17** se

presentan la cantidad de datos utilizados para el análisis estadístico, para cada compuesto fueron el mismo número de datos analizados.

Tabla 17. Total de datos utilizados para el análisis estadístico de cada mezcla y combustible para cada compuesto.

Combustible	Resultados				Total de datos
Diésel	3				3
Biodiésel	Mezclas				
	B5	B10	B20	B100	
<i>Comercial (BC)</i>	2	2	2	0	6
<i>UAM (BU)</i>	2	2	2	-	6
<i>Santa Fe (BS)</i>	2	2	2	-	6
<i>Pollo (BP)</i>	2	2	2	0	6
<i>Rosticería (BR)</i>	2	2	2	-	6
Total de datos	10	10	10	0	33

3.10.1 Porcentajes de disminución

Se determinaron los porcentajes de disminución en las mezclas de las PM, TC, EC, OC y los HAPs con respecto al diésel, estos se obtuvieron con las emisiones de cada una de las mezclas utilizadas en este proyecto. Los porcentajes se obtuvieron conforme a la ecuación:

$$\% = 100 \% - \frac{(\text{Emisión en biodiésel})}{(\text{Emisión en diésel})} \times 100\%$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Parámetros de los combustibles utilizados

Los resultados de los parámetros que se midieron se describen a continuación, tomando como referencias las normas de calidad de cada combustible ASTM D975 (diésel) y ASTM D6751-03 (biodiésel).

4.1.1 Punto de inflamación o Flash point

Este parámetro está asociado en términos de seguridad por lo que su medición es necesaria para evitar cualquier accidente durante la manipulación, el transporte, el almacenamiento y el uso del producto, en cuanto a alguna relación con la emisión de compuestos nocivos. En la **Tabla 18** se muestran los resultados de los seis combustibles utilizados en este proyecto. Se observa que el diésel y los biodiésel utilizados en este proyecto cumplieron con los requerimientos establecidos para este parámetro. El diésel presentó un punto de inflamación de 90.77 °C como se observa en la **Tabla 18** cumpliendo con lo establecido en la norma que requiere un mínimo de 52 °C. Los biodiésel utilizados en este proyecto presentaron puntos de inflamación entre 195 °C a 207 °C, cumpliendo también con la norma que establece una temperatura mínima de 130 °C.

Tabla 18. Punto de inflamación de los combustibles utilizados.

Muestra	Volumen de muestra, mL	Punto de inflamación °C
Diésel	70	90.775
Biodiésel comercial	70	204.775
Biodiésel UAM	70	206.775
Biodiésel Santa Fe	70	206.775
Biodiésel pollo	70	200.775
Biodiésel rosticería	70	195.775

4.1.2 Densidad

El parámetro de densidad es importante porque que depende de las condiciones de la masa del combustible, esta es inyectada en la cámara de combustión por los sistemas de inyección y es así como puede verse afectada la combustión al producirse variaciones de la relación aire/combustible, además la densidad es un indicativo del poder calorífico y se utiliza como variable de control en los procesos de producción (Urpi, 2012). Los resultados se muestran en la **Tabla 19**, en donde se puede observar que la densidad de los seis combustibles utilizados, no varía significativamente entre uno y otro y de acuerdo a la norma que estipula un valor de 0.878 g/cm^3 en la densidad del biodiésel, en el caso de los biodiésel estudiados los valores se encuentran en el rango, en cuanto al diésel, el valor máximo requerido es de 0.840 g/cm^3 .

Tabla 19. Densidad de los combustibles probados.

Muestra	Volumen de muestra, mL	Densidad (g cm^{-3})
Diésel	200	0.815
Biodiésel comercial	200	0.880
Biodiésel UAM	200	0.875
Biodiésel Santa Fe	200	0.885
Biodiésel pollo	200	0.885
Biodiésel rosticería	80	0.875

4.2 Masa y emisión de partículas

Se llevó a cabo la combustión de 1 mL de combustible y se observó que cada mezcla estudiada tuvo un tiempo de combustión diferente como se puede observar en la **Tabla 20**, esto podría deberse a los diferentes puntos de inflamabilidad de cada biodiésel, como también a la composición de cada mezcla y las propiedades de cada biodiésel, las cuales podrían variar

entre ellos. Cabe mencionar que las emisiones determinadas no son emisiones ambientales, pues el objetivo de este estudio fue determinar las emisiones de la combustión de diésel y mezclas de biodiésel, sin considerar las condiciones de operación de los motores a diésel y los sistemas de control de emisiones. Se consideró solo la emisión de la fuente directa, con a finalidad de conocer el comportamiento de los distintos biodiésel utilizados y sus diferentes materias primas, si habría diferencias entre ellos y si los aceites reciclados son una solución viable para la producción de biodiésel.

En la **Tabla 20** se puede observar las mezclas con sus respectivos tiempos de combustión, en donde se presentó que las mezclas con mayor porcentaje de biodiésel (B20 y B100) fueron las que obtuvieron mayores tiempos de combustion, tambien se observa que hay una relación entre la masa de las particulas y estos tiempos, mientras se agrego un mayor porcentaje de biodiésel mayor fue el tiempo de combustión y menor fue la masa de partículas, esto sucedió con claridad en la mayoría de los biodiésel, menos en las del biodiésel Santa Fe, en donde sus mezclas tuvieron tiempos de combustion muy similares. Con esto resultados podriamos decir que un porcentaje mayor de biodiésel ayuda a una mejor eficiencia en la combustión.

Tabla 20. Mezclas y sus tiempos de combustión

Combustible	Mezclas	Filtro	PM	Tiempo de la combustión (min)
BC	B5	F4	83.7	03:30
		F5	86.8	03:34
	B10	F38	82.1	03:40
		F3	76.2	04:10
	B20	F40	54.5	05:30
		F36	59	04:40
	B100	F63	5.4	06:40
BU	B5	F10	85	03:40
		F43	80	04:10
	B10	F23	74.6	03:50
		F22	81	03:30
	B20	F24	71.7	04:25

BS		F21	69.2	04:20
	B5	F27	92.9	04:00
		F32	93.1	03:00
	B10	F26	82.4	03:45
		F28	86.2	03:20
	B20	F34	74	04:10
		F31	75.3	03:40
	B5	F35	91.7	03:00
		F29	92.5	03:15
	B10	F30	86.5	03:18
BP		F33	90.3	03:00
	B20	F6	72	03:40
		F2	69.4	03:45
	B100	F62	5.7	06:00
BR	B5	F67	88.6	03:15
		F66	95.6	02:40
	B10	F60	90.1	03:25
		F61	89.1	03:10
	B20	F17	73.5	04:10
		F19	73.7	04:00
Diésel		F16	95.3	02:50
		F18	95.5	02:50

En la **Tabla 21** se muestran los resultados de las emisiones de partículas de cada una de las mezclas utilizadas. Para cada mezcla se hizo un duplicado y a cada una se le determinó el promedio (Prom), la desviación estándar (Desv.) y el porcentaje de variación (% Var.).

Tabla 21. Partículas emitidas por la combustión de 1 mL de combustible de cada una de las mezclas.

Combustible	Mezcla	Filtros		Partículas mg		Prom.	Desv.	% Var.
Diésel	-	F16	F18	95.3	95.5	95.4	0.1	0.15
B. Comercial	B5	F4	F5	83.7	86.8	85.25	2.2	2.57
B. Comercial	B10	F38	F3	82.1	76.2	79.15	4.2	5.27
B. Comercial	B20	F40	F36	54.5	59	56.75	3.2	5.61
B. Comercial	B100	F63	-	5.4	-	-	-	-
B. UAM	B5	F10	F43	85	80	82.5	3.5	4.29
B. UAM	B10	F23	F22	74.6	81	77.8	4.5	5.82
B. UAM	B20	F24	F21	71.7	69.2	70.45	1.8	2.51
B. Santa Fe	B5	F25	F27	84.3	92.9	88.6	5	5.58
B. Santa Fe	B10	F26	F28	82.4	86.2	84.3	2.7	3.19
B. Santa Fe	B20	F34	F31	74	75.3	74.65	0.9	1.23
B. Pollo	B5	F35	F29	91.7	92.5	92.1	0.6	0.61
B. Pollo	B10	F30	F33	86.5	90.3	88.4	2.7	3.04
B. Pollo	B20	F6	F2	72	69.4	70.7	1.8	2.60
B. Pollo	B100	F63	-	5.7	-	-	-	-
B. Rosticería	B5	F67	F66	88.6	95.6	92.1	4.9	5.37
B. Rosticería	B10	F60	F61	90.1	89.1	89.6	0.7	0.79
B. Rosticería	B20	F17	F19	73.5	73.7	73.6	0.1	0.19

Cabe mencionar que a pesar de los tiempos de combustión del biodiésel Santa Fe, en los resultados de emisiones de partículas no se vio reflejado ninguna diferencia con los demás biodiésel. Como se puede observar al utilizar el B100 la concentraciones de PM disminuyeron en comparacion a todas las mezclas, obteniendo 5.4 mg mL⁻¹ en el bioidiésel Comercial y 5.7 mg mL⁻¹ en el biodiésel de Pollo, en cuanto a las demás mezclas, las mezclas con mayor porcentaje de biodiésel (B20) fueron las que se observaron con menor concentración de partículas en todos los biodiésel. El biodiésel Comercial B20, fue el que menor partículas emitidas tuvo con 56.75 mg mL⁻¹, seguido por el biodiésel UAM B20 con

70.75 mg mL⁻¹, el biodiésel pollo B20 con 70.7 mg mL⁻¹, el biodiésel rosticería B20 73.6 mg mL⁻¹ y por último el biodiésel Santa Fe B20 con 74.65 mg mL⁻¹, todas estas mezclas obtuvieron por lo menos una reducción del 30% de sus emisiones con respecto al diésel. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros investigadores (Lapuerta, Armas, & Ballesteros, 2002) (Cheung, Man, Fong, & Tsang, 2015), en la mayoría de los cuales se menciona que cuando se utilizan mezclas de biodiésel, la masa de las partículas disminuye, estas disminuciones pueden explicarse debido al contenido de oxígeno del biodiésel, que ayuda a mejorar la disponibilidad de oxígeno en las llamas de zonas ricas y favorece la combustión (Lapuerta, Rodríguez-Fernández, & Agudelo, 2008). En las mezclas de B10 y B5 no se observó una gran diferencia entre ellas, en donde la mezcla B5 de Pollo y B5 de Rosticería fueron las de mayor concentración de partículas con 92.1 mg mL⁻¹ y la mezcla B5 UAM fue la de menor concentración de partículas con 82.5 mg mL⁻¹. En cuanto a las mezclas B10, el biodiésel Rosticería tuvo la mayor concentración de partículas con 86.6 mg mL⁻¹ y la mezcla B10 Comercial tuvo la menor con 85.25 mg mL⁻¹, en comparación con el diésel que tuvo 95.4 mg mL⁻¹, las concentraciones de las mezclas fueron menores. Por lo que podemos decir que el causante fue el porcentaje de biodiésel utilizado, ya que algunos autores encontraron una buena correlación entre las emisiones de PM y el contenido de oxígeno en el combustible (Frijters & Baert, 2006), asociando a que mientras mayor sea la cantidad de biodiésel las emisiones de partículas disminuyen. Como lo podemos observar este compartimiento en la **Figura 22**.

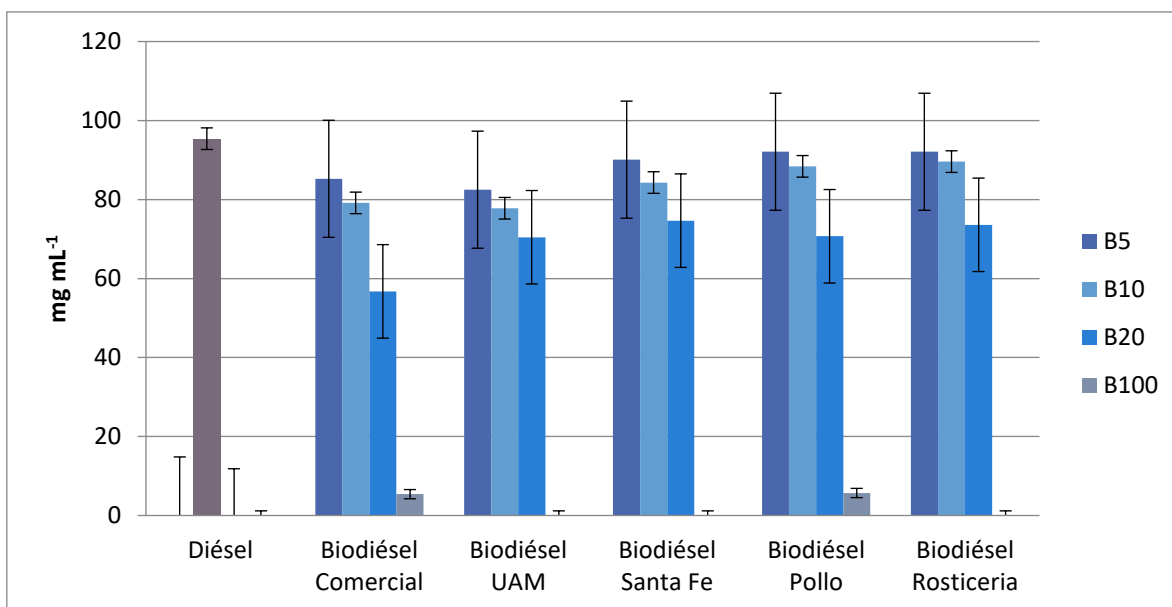


Figura 22. Concentración de partículas en las mezclas estudiadas.

En la **Figura 23** podemos observar los porcentajes de reducción de cada una de las mezclas estudiadas con respecto a las emisiones del diésel, las mezclas B20 fueron los mayores porcentajes de reducción que se obtuvieron, entre el 20% y el 40%, en donde la mezcla del biodiésel Comercial fue la que obtuvo el mayor porcentaje de reducción con un 40.51%. En las mezclas B10 el mayor porcentaje de reducción que se obtuvo fue el de la mezcla B10 UAM con un 18.45% y en donde los porcentajes de reducción de estas mezclas oscilaron entre un 6 % y un 18%. En cuanto a las mezclas B5 los porcentajes oscilaron entre un 3% y un 10%, siendo la mezcla B5 UAM la que mayor porcentaje obtuvo con un 13.52%. En el caso de B100, se puede observar que el porcentaje de reducción fue mayor al 90% en los dos biodiésel que se estudiaron, esto nos afirma que la utilización de biodiésel ya sea en mezclas o al 100% disminuye las emisiones de PM.

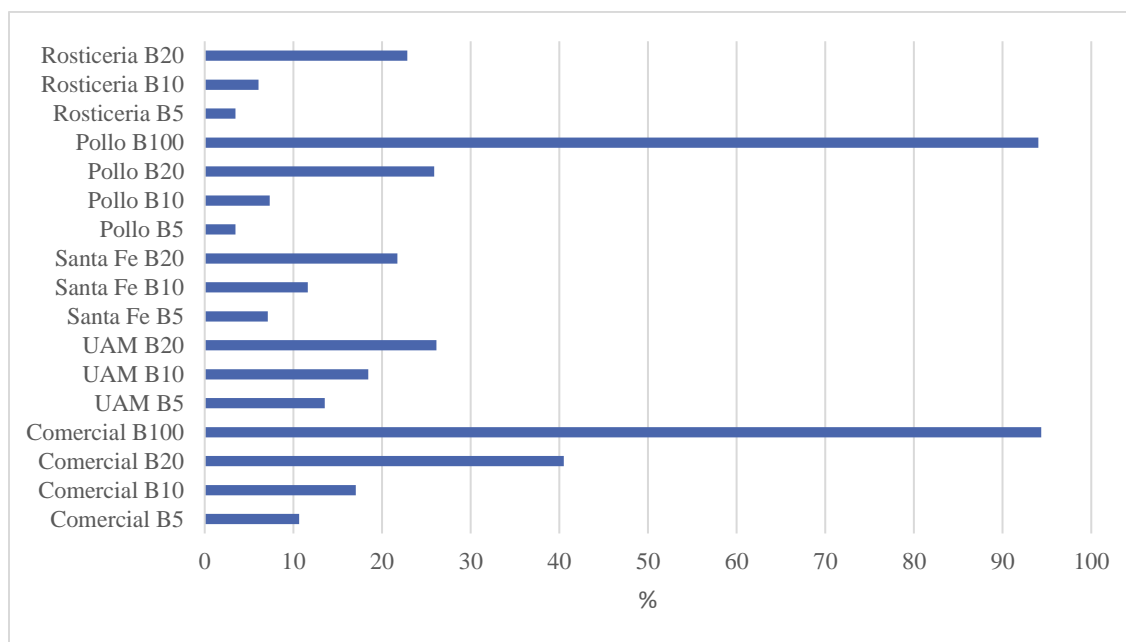


Figura 23. Porcentajes de reducción de PM de todas las mezclas con respecto al diésel.

Si bien, la disminución de partículas se observó en las mezclas con mayor porcentaje de biodiésel, se realizó la prueba Mann-Whitney para conocer si existían diferencias significativas ($p < 0.05$) entre el diésel y las mezclas (ANEXO F) y si las había entre las materias primas de los cinco biodiésel estudiados (ANEXO F). La prueba de Mann-Whitney demostró que hay diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las tres mezclas y el diésel, en el caso de la materia prima la prueba no arrojó diferencias significativas entre ellas, las diferencias solo fueron entre el uso de diésel y el biodiésel, lo que indica que en cuanto a emisiones de partículas solo las mezclas determinaron una diferencia en las emisiones. Esto podría deberse a que las materias primas de los biodiésel estudiados en este estudio, fueron en su mayoría a base de aceites usado de cocina. Algunos autores, afirman que encontraron menores emisiones de partículas con biodiésel de grasas animales que con biodiésel de aceites vegetales (Kado & Kuzmicky, 2003). En un estudio con un motor de 6 cilindros de 14 L se realizaron pruebas con ésteres metílicos láuricos (C12: 0), palmíticos (C16: 0) y oleicos (C18: 1), en donde se produjeron emisiones de PM ligeramente mayores cuando se utilizó el éster oleico, de acuerdo a estos autores, el aumento de las emisiones fue causada por el contenido de oxígeno ligeramente inferior del éster oleico (Knothe, Sharp, & Ryan, 2006). Otros autores no encontraron dependencia en la materia prima de biodiésel, Tat (2003) y Canacki/Van Gerpen (2001) probaron un combustible de diésel convencional y dos

combustibles de biodiésel, a partir de aceite de cocina usado y aceite de soja a las mismas condiciones y ambos combustibles biodiésel desarrollaron reducciones de PM en comparación con el combustible diésel, pero no registraron diferencias entre los biodiésel. En cuanto a si el alcohol utilizado en el proceso de transesterificación tiene algún efecto sobre estas emisiones tampoco se ha encontrado ningún resultado concluyente (Graboski, McCormick, & Alleman, 2003)

Estando de acuerdo con diversos autores el principal factor que podría haber afectado la formación de PM fue el contenido de oxígeno en la molecular del biodiésel, no así la materia prima como se tenía contemplado. Por lo que se podría sugerir en estudios posteriores realizar diversos análisis para la caracterización del combustible como, por ejemplo, un análisis de ésteres, el poder calorífico o una caracterización CHO, esto serviría para conocer la composición del aceite que se utiliza para elaborar el biodiésel y comparar si existe una correlación entre las emisiones de compuestos y la composición del aceite con el que se produce el biodiésel.

4.3 Carbono total, carbono elemental y carbono orgánico

En este apartado se muestran los resultados de emisiones de TC, EC y OC de las muestras de diésel y mezclas de biodiésel. En la **Tabla 22** se observan los resultados presentes en las partículas emitidas por la combustión de diésel y biodiésel. En comparación a las emisiones de partículas, el TC (OC + EC) no siguió el mismo patrón de disminución de las emisiones de partículas (mayor porcentaje de biodiésel menores concentraciones), en este compuesto la reducción conforme al diésel varió en cada mezcla (B5, B10 y B20) tanto en TC, OC y EC. En las mezclas de los biodiésel Comercial y UAM no se observó una disminución de TC conforme se agregó biodiésel, con las muestras de los biodiésel Santa Fe, Pollo y Rosticería si hubo reducción conforme era mayor el porcentaje de biodiésel.

Tabla 22. Resultados de las concentraciones y porcentajes de TC, OC y EC de las muestras estudiadas con respecto a las PM.

Combustible	Mezclas	PM, mg mL ⁻¹	TC, mg mL ⁻¹	OC, mg mL ⁻¹	EC, mg mL ⁻¹	TC, %	OC, %	EC, %
Diésel	Diésel	95.4	66.49	7.20	59.29	69.70	7.55	62.15
B. Comercial	B5	85.25	62.50	12.50	50.01	73.32	14.66	58.66

B. Comercial	B10	79.15	65.68	13.60	52.07	82.98	17.19	65.79
B. Comercial	B20	56.75	56.16	6.78	49.38	98.96	11.96	87.01
B. UAM	B5	82.5	54.09	5.66	48.43	65.56	6.86	58.70
B. UAM	B10	77.8	53.17	5.55	47.62	68.34	7.13	61.21
B. UAM	B20	70.45	60.04	7.85	52.18	85.22	11.15	74.07
B. Santa Fe	B5	90.1	62.52	6.78	55.74	69.39	7.52	61.87
B. Santa Fe	B10	84.3	58.38	6.59	51.79	69.25	7.82	61.43
B. Santa Fe	B20	74.65	48.76	6.40	42.36	65.32	8.57	56.75
B. Pollo	B5	92.1	62.31	11.22	51.10	67.66	12.18	55.48
B. Pollo	B10	88.4	58.48	6.33	52.15	66.15	7.16	58.99
B. Pollo	B20	70.7	44.94	5.00	39.94	63.57	7.07	56.50
B. Rosticería	B5	92.1	66.61	6.65	59.96	72.32	7.22	65.11
B. Rosticería	B10	89.6	65.93	6.39	59.54	73.59	7.13	66.45
B. Rosticería	B20	73.6	38.69	5.98	32.71	52.57	8.13	44.44

En la **Figura 24** se puede observar que el diésel, como las mezclas B10 y B20 del biodiésel Rosticería y la mezcla B10 del biodiésel Comercial obtuvieron las mayores concentraciones de TC arriba de 65 mg mL^{-1} , en el caso del OC las mezclas B5 y B10 de biodiésel Comercial y la mezcla B5 Pollo fueron las de mayor concentración con 13.60 mg mL^{-1} , 12.50 mg mL^{-1} y 11.22 mg mL^{-1} respectivamente, en cuanto al EC las mezclas que obtuvieron mayores concentraciones fueron las mismas mezclas que se obtuvieron en el TC con concentraciones que oscilan entre 59 mg mL^{-1} y 60 mg mL^{-1} (diésel, B10 y B20 el biodiésel Rosticería). Las concentraciones de EC fueron mayores en todas las mezclas al compararlo con OC, en la literatura esto podría atribuirse a las propiedades fisicoquímicas de los combustibles lo cuales han sido relacionados a las concentraciones de OC (Chang & Gerpen, 1998). En el caso de las muestras de este estudio en donde hubo una producción mayor de EC que de OC, las concentraciones de EC y OC se atribuyeron a las altas las temperaturas que se alcanzaron en el proceso de combustión, ya que de acuerdo a otros estudios el EC se forma en la zona rica de combustible a altas temperaturas (Cheung, y otros, 2009).

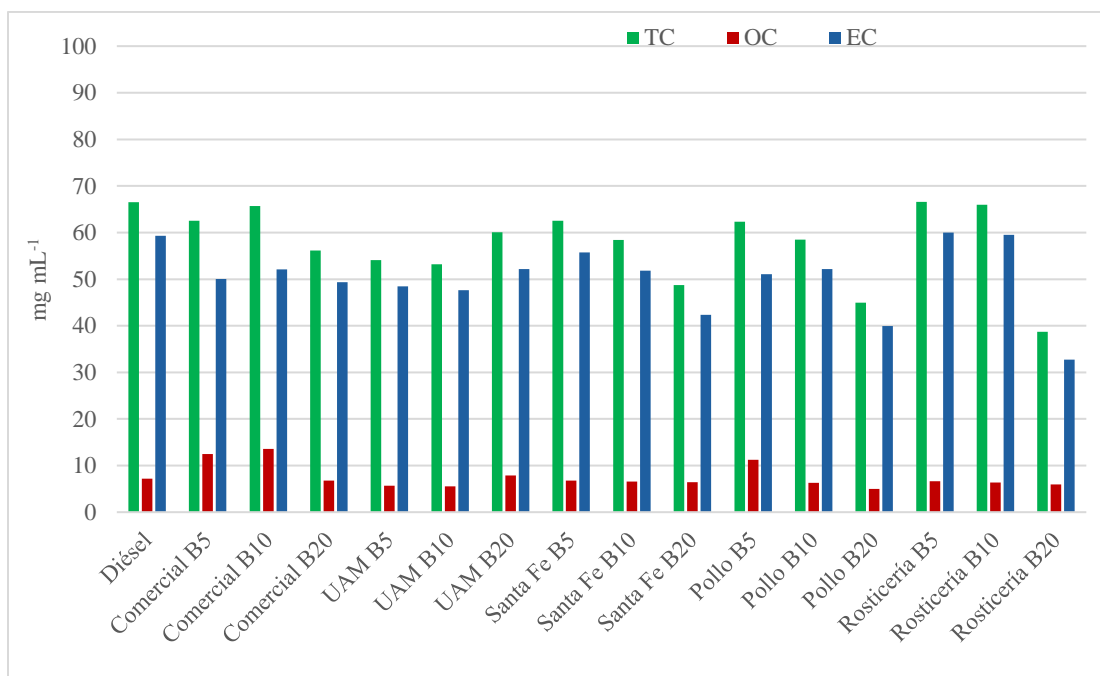


Figura 24. Masa de TC, EC y OC de las muestras

En la **Figura 25** se pueden observar los porcentajes en masa del TC respecto a las partículas, donde los porcentajes de TC de cada una de las muestras con respecto a total de partículas fue entre el 50% y el 98 %, estos porcentajes han sido replicados por otros autores, que aseguran que los aerosoles carbonáceos (EC y OC) forman más del 40% de las partículas, incluso llegando a contribuir en algunos estudios hasta más del 80% (Lu, Huang, Cheung, & Ma, 2012). En el caso de este estudio, podemos observar que en la mezcla B20 Comercial obtuvo el porcentaje de TC más alto de todas las muestras con un 98%, lo que podríamos asociarlo al combustible en particular que se utilizó para realizar las mezclas (biodiésel Comercial) dado que tanto la mezcla B5 y B10 de este mismo biodiésel obtuvieron porcentajes de TC en mayor proporción que los otros biodiésel con un 73% y 82% respectivamente, en cuanto a los otros biodiésel los porcentajes de TC oscilaron entre el 50% y el 80 %.

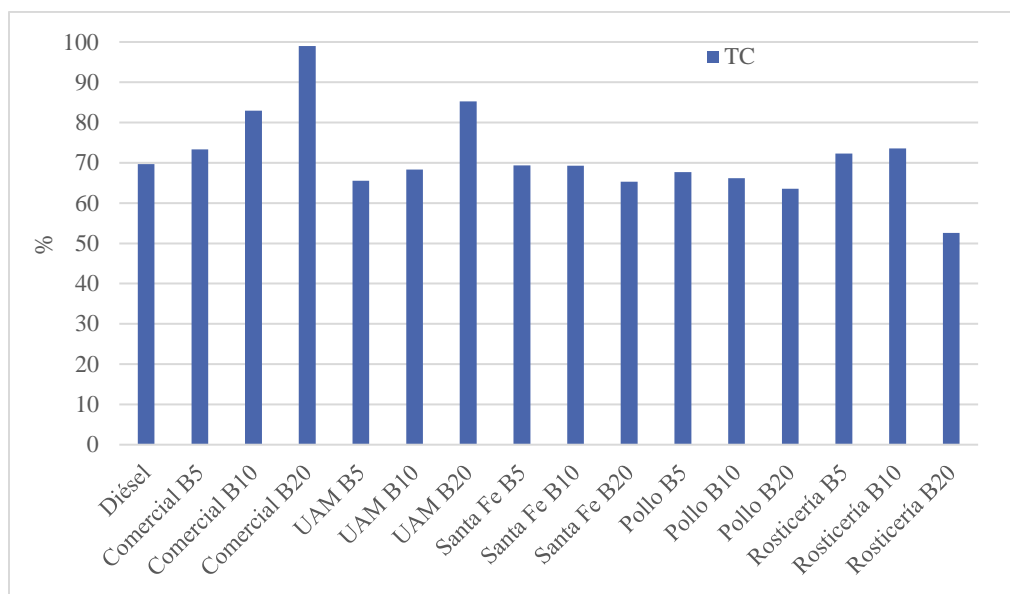


Figura 25. Porcentaje de TC con respecto al total de partículas emitidas por cada muestra.

En cuanto al EC y OC con respecto al TC podemos observar que las mezclas no presentaron una disminución conforme se agregó mayor porcentaje de biodiésel, como fue el caso de los biodiésel Comercial y UAM en sus mezclas B20, estas tuvieron mayor porcentaje de EC y OC en comparación con las mezclas B5 y B10, no en el caso de los biodiésel Santa Fe, Pollo y Rosticería donde sus mezclas obtuvieron similares porcentajes en cuanto EC y OC.

En la **Figura 26** se puede observar los porcentajes de cada una de las mezclas tanto en EC como OC, en el EC la mezcla B20 Comercial tuvo el 87%, siendo la que mayor porcentaje de EC tuvo y la mezcla B20 Rosticería la que de menor porcentaje con un 44%. En el OC la mezcla B10 Comercial fue la que mayor porcentaje tuvo con 17% y la mezcla B5 UAM con el menor porcentaje con el 6% de OC.

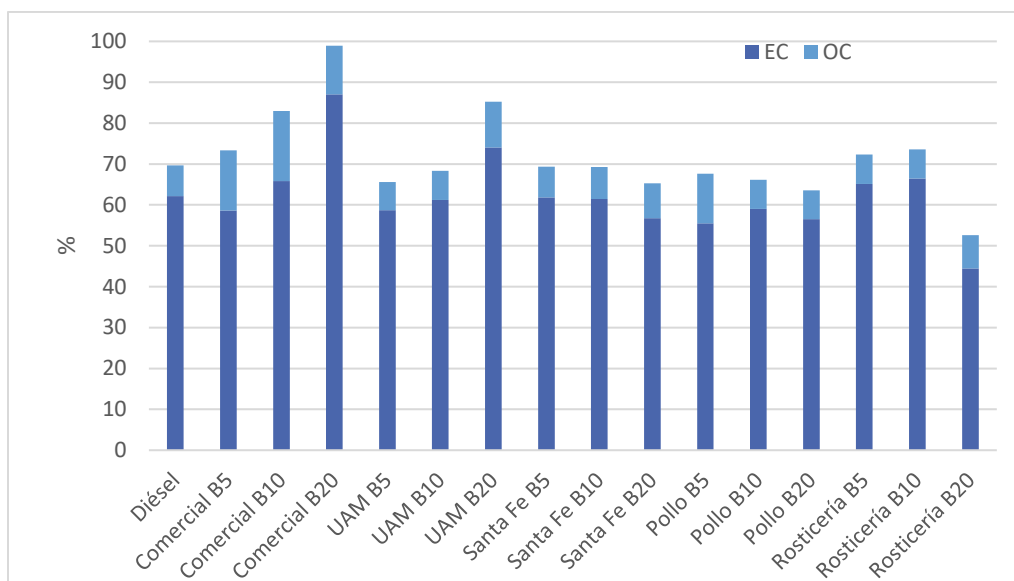


Figura 26. Porcentaje de OC y EC con respecto al TC emitido por cada muestra.

Al realizar el análisis estadístico de la prueba de Mann Whitney (ANEXO F) mostró que hubo diferencias significativas ($p < 0.05$) entre algunas mezclas. En el caso del diésel no tuvo diferencias significativas ($p < 0.05$) con las mezclas B5, pero si entre las mezclas B10 (TC) y mezclas B20 (TC y EC), esto se puede ver claramente al observar en la Figura 27 la disminución de EC al utilizar las mezclas B10 y B20 en todos los biodiésel, esto podría explicarse si afirmamos lo que dice la literatura, que el biodiésel disminuye las emisiones de EC mientras más oxígeno haya en la molécula del combustible, las emisiones del EC son menores (Cheung, y otros, 2009), con los biodiésel tuvo diferencias significativas con los cinco: biodiésel Comercial, UAM y Pollo en TC y EC, con el biodiésel Santa Fe (TC, EC, OC) y con el biodiesel Rosticería solo tuvo diferencias significativas en el OC, por lo que se le podría atribuir a las propiedades fisicoquímicas del combustible como mencionan algunos autores tanto para EC como para OC (Chang & Gerpen, 1998) (Cheung, y otros, 2009). Entre las materias primas de los biodiésel, la prueba solo arrojó diferencias significativas ($p < 0.05$) con el biodiésel Comercial en el OC, atribuyéndolo a los altos porcentajes de TC que presentaron las muestras de este biodiésel en las partículas.

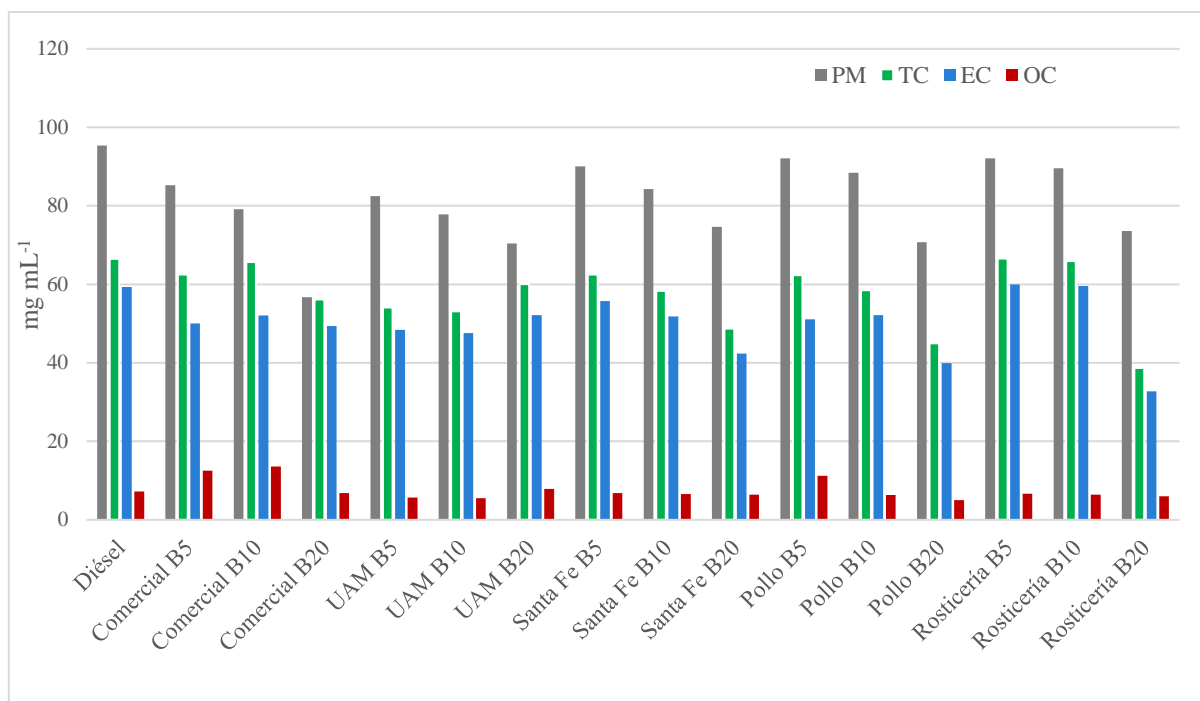


Figura 27. Emisiones de partículas, TC, EC y OC.

En la **Tabla 23** se pueden observar los porcentajes de reducción, donde las mezclas B20 fueron las que obtuvieron mayores porcentajes de reducción en todos los biodiésel menos en el biodiésel UAM, en donde la mezcla B10 fue la que mejor porcentaje de reducción tuvo. Estos resultados también fueron replicados por Tsai y otros (2010) quienes mencionan que las concentraciones de emisión de EC, OC y TC fueron las más bajas cuando se utilizó B20, en donde obtuvieron un porcentaje de reducción con respecto al diésel del 14%, 29% y 20%, respectivamente. En el caso de este estudio se obtuvieron mayores reducciones en las tres emisiones de carbono (TC, EC Y OC) con algunos biodiésel como el de Pollo, y en TC y EC en los demás biodiésel.

Tabla 23. Porcentajes de reducción de las mezclas respecto al diésel

	BC B5	BC B10	BC B20	BU B5	BU B10	BU B20	BS B5	BS B10	BS B20	BP B5	BP B10	BP B20	BR B5	BR B10	BR B20
TC	6	1	16	19	20	10	6	12	27	6	12	32	-	1	42
EC	16	12	17	18	20	12	6	13	29	14	12	33	-	0	45
OC	-	-	6	21	23	-	6	8	11	-	12	31	8	11	17

Con estos resultados podemos concluir que las mezclas B20 fueron las que emitieron menores concentraciones de carbono (TC, EC y OC) en cada biodiésel, a excepción de la mezcla B20 UAM, donde la mezcla B10 tuvo menores emisiones. En cuanto a las diferencias entre la materia prima del combustible (diésel y los cinco biodiésel), el diésel tuvo mayores emisiones que los biodiésel, la prueba Mann-Whitney mostro diferencias significativas con todos los biodiésel menos con el biodiésel Rosticería, en donde podría deberse a que las emisiones de este biodiésel (B5 y B10) obtuvieron concentraciones muy similares a las del diésel. En cuanto a los cinco biodiésel, el biodiésel Comercial fue el único que tuvo diferencias en el OC con los otros cuatro biodiésel, esto debido a que sus mezclas B5 y B10 no tuvieron una disminución respecto al diésel en comparación a diferencias de las otras mezclas B10. Otro dato a tomar en cuenta es que el biodiésel Comercial y el biodiésel UAM también tuvieron diferencias en el TC, donde fue algo que no paso con los otros biodiésel, algo que podemos atribuir a las bajas emisiones de TC en las mezclas del biodiésel UAM en comparación con las del biodiésel Comercial. En general, la utilización de biodiésel en las mezclas disminuyo los porcentajes de emisiones de carbono (TC, EC y OC) en comparación al diésel, que se le puede atribuir a una mejor eficiencia en la combustión debido al alto contenido de oxígeno del biodiésel al utilizar un mayor porcentaje en la mezcla (Lapuerta, Rodríguez-Fernández, & Agudelo, 2008).

4.4 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los HAPs fueron extraídos por ultrasonido y posteriormente analizados por GC-MS se pueden observar en **Tabla 24** y **Tabla 25**, donde se describe la masa molecular, los iones seleccionados y sus tiempos de retención para su identificación en el cromatograma.

Tabla 24. Nombre, Peso molecular, iones y tiempo de retención de los HAPs determinados.

HAPs	Masa molecular g mol ⁻¹	Iones seleccionados m/z	Tiempo de retención en min.
Naftaleno	128	128,129,64	5.631
2-Metilnaftaleno	142	142,143,71	7.09

Acenaftileno	152	152,153,76	9.735
Acenafteno	152	152,153,76	10.347
Fluoreno	166	166,167,82	12.286
Fenantreno	178	178,179,89	16.159
Antraceno	178	178,179,89	16.353
Fluoranteno	202	202,203,101	21.471
Pireno	202	202,203,101	22.401
Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	228,229,114	28.052
Criseno	228	228,229,114	28.219
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	252	252,253,126	32.749
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	252	252,253,126	32.749
Benzo[<i>e</i>]pireno	252	252,253,126	33.790
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	252,253,126	33.968
Perileno	252	252,253,126	
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	276	276,277,138	38.080
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	278	278,279,139	38.262
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	276	276,277,138	38.865
Reteno	234/235	234,235	24.290

Tabla 25. Nombre, Peso molecular, iones y tiempo de retención de los HAPs deuterados determinados.

HAPs deuterados	Masa molecular g mol ⁻¹	Iones seleccionados m/z	Tiempo de retención en min.
Naftaleno-d8	136	136,137	5.587
Acenafteno-d10	164	164,165	10.273
Fenantreno-d10	188	188,189	16.067
Criseno-d12	240	240,241	28.120

Fluoranteno-d10	212	212,213	21.399
Pireno-d10	212	212,213	22.336
Benzo[a]Antraceno-d12	240	240,241	27.967
Perileno-d12	264	264,265	34.214
Benzo[b]Fluranteno-d12	264	264,265	32.665
Benzo[a]Pireno-d12	264	264,265	33.885
Benzo[ghi]Perileno-d12	288	288,289	38.793

Figura 28 se muestra un cromatograma del estándar utilizado para el análisis y la determinación de los HAPs presentes en las mezclas por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, en donde se construyó una rampa de temperaturas, con la rampa se logró separar los picos como se muestra en el cromatograma y se identificaron los compuestos por su respectivo ion y tiempo de retención.

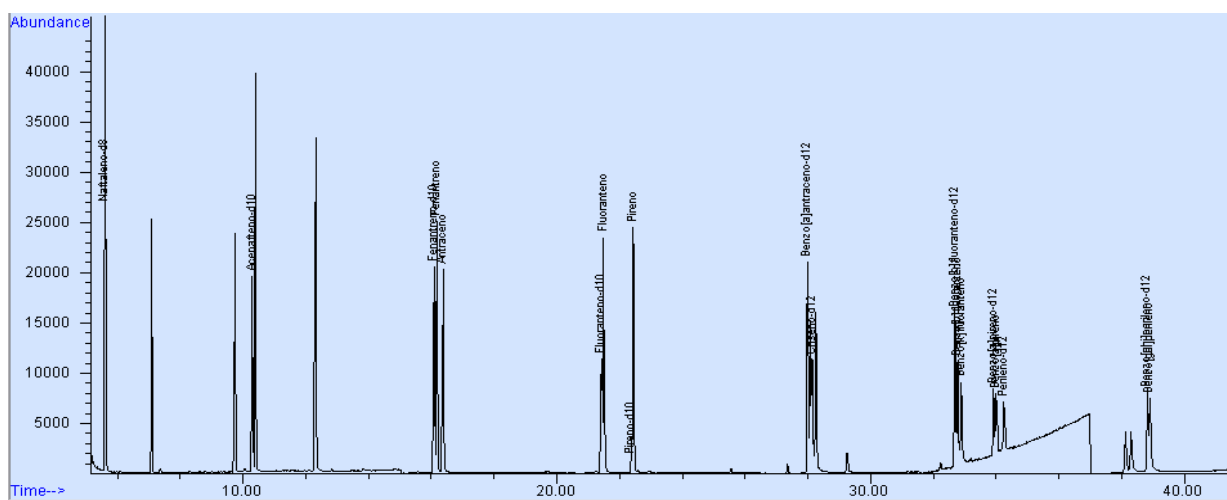


Figura 28. Cromatograma del estándar de referencia (17 HAPs-11 HAPs-d).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 26. Resultados de HAPs en $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Combustible	Naf	2M-NA	Actil	Acno	Fno	Fen	Ant	Flt	Pir	Ret	BaA	Cris	BbF	BkF	BeP	BaP	Per	I123-cdP	DBahA	BghiP	Σ HAPs bajo peso molecular	Σ HAPs cancerígenos	Σ HAPs totales
Diésel	0.31	0.09	0.30	0.01	0.12	0.77	0.14	1.12	0.87	0.00	0.33	0.41	2.04	2.04	1.48	1.85	0.24	2.79	2.96	0.31	8.40	9.69	18.10
Comercial B5	0.35	0.10	0.33	0.02	0.17	1.32	0.38	1.98	2.17	0.01	0.61	0.77	1.93	1.93	1.28	1.64	0.24	2.14	2.08	0.35	10.43	9.21	19.64
Comercial B10	0.33	0.10	0.37	0.02	0.14	1.17	0.35	2.66	3.10	0.02	0.98	1.41	3.78	3.78	2.66	2.86	0.46	2.68	2.40	0.33	13.76	15.73	29.50
Comercial B20	0.46	0.14	0.64	0.03	0.16	1.15	0.25	1.58	2.62	0.03	0.32	0.52	0.56	0.55	0.86	0.59	0.07	0.36	0.47	0.46	8.46	2.97	11.43
Comercial B100	0.010	0.009	0.005	0.006	0.004	0.032	0.003	0.016	0.023	0.000	0.019	0.023	0.057	0.059	0.037	0.049	0.005	0.043	0.005	0.073	0.221	0.256	0.478
UAM B5	0.27	0.07	0.66	0.02	0.48	2.17	0.47	3.02	2.60	0.01	0.92	1.32	3.49	3.49	2.51	2.65	0.39	2.87	2.36	0.27	15.02	15.04	30.07
UAM B10	0.23	0.06	0.23	0.03	0.08	0.74	0.15	1.25	0.98	0.00	0.73	0.97	4.65	4.64	2.88	3.67	0.56	3.93	3.56	0.23	10.75	18.98	29.73
UAM B20	0.59	0.34	2.79	0.08	0.61	1.87	0.35	3.20	2.49	0.00	0.47	0.75	1.71	1.70	1.78	1.34	0.19	1.21	1.20	0.59	15.49	7.29	22.79
Santa Fe B5	0.31	0.07	0.25	0.03	0.08	0.76	0.21	1.35	1.70	0.01	0.80	1.03	5.49	5.50	3.15	4.68	0.63	5.11	4.92	0.31	13.47	23.05	36.53
Santa Fe B10	0.50	0.12	0.47	0.08	0.18	1.65	0.47	2.70	2.88	0.02	1.05	1.29	5.97	5.97	3.42	5.20	0.73	6.32	6.01	0.50	19.22	26.38	45.61
Santa Fe B20	0.28	0.10	0.32	0.03	0.10	0.97	0.23	2.89	3.43	0.02	0.67	1.12	2.51	2.52	2.03	1.82	0.28	2.11	1.91	0.28	12.58	10.96	23.55
Pollo B5	0.26	0.05	0.25	0.01	0.07	0.54	0.16	1.16	1.88	0.02	0.47	0.68	2.45	2.47	1.43	2.12	0.29	3.80	3.23	0.26	9.37	12.32	21.69
Pollo B10	0.13	0.03	0.11	0.01	0.05	0.35	0.11	0.58	1.26	0.02	0.49	0.54	2.25	2.26	1.37	1.97	0.27	3.65	3.24	0.13	7.53	11.48	19.01
Pollo B20	0.15	0.04	0.18	0.01	0.06	0.57	0.17	1.49	2.65	0.03	0.70	1.11	2.57	2.58	1.84	1.76	0.30	2.02	1.84	0.15	9.33	10.92	20.26
Pollo B100	0.023	0.014	0.004	0.007	0.002	0.028	0.003	0.014	0.022	0.000	0.013	0.020	0.047	0.047	0.029	0.046	0.000	0.033	0.003	0.057	0.203	0.210	0.412
Rosticería B5	0.11	0.03	0.08	0.01	0.04	0.32	0.07	0.60	0.54	0.00	0.23	0.31	1.27	1.27	0.94	1.03	0.13	1.77	1.91	0.11	4.79	6.02	10.82
Rosticería B10	0.19	0.04	0.17	0.02	0.07	0.57	0.12	1.05	1.07	0.01	0.41	0.58	2.48	2.48	2.25	2.55	0.29	3.48	3.47	0.19	9.30	12.26	21.56
Rosticería B20	0.39	0.09	0.36	0.02	0.12	0.92	0.19	1.87	1.97	0.01	0.49	0.77	1.94	1.94	1.88	1.45	0.24	1.33	1.43	0.39	9.48	8.06	17.55

** se pueden observar los resultados de todos los HAPs determinados en este proyecto; los HAPs (en amarillo los HAPs de bajo peso molecular, en rojo los HAPs cancerígenos y en verde la suma de los dos, que dan los HAPs totales).*

4.4.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos totales

Como se observó en el **Tabla 26** se determinaron 20 HAPs en las mezclas de este estudio. Se puede observar las emisiones de cada HAP por separado de cada mezcla y la suma HAPs de bajo peso molecular, HAPs cancerígenos y HAPs totales. En la **Figura 29** se puede observar las emisiones de cada uno de los seis combustibles, con sus respectivas mezclas. Los biodiésel Comercial, Pollo y Rosticería tuvieron concentraciones similares concentraciones que el diésel, a excepción de la mezcla de B10 comercial que tuvo una concentración mayor y muy similares a las concentraciones del biodiésel UAM, en el caso del biodiésel Santa Fe, fue el combustible con mayores concentraciones de HAPs totales. Se puede observar también que en los biodiésel Comercial, UAM y Santa Fe las concentraciones de HAPs totales disminuyeron al utilizar la mezcla B20, en el caso del biodiésel de Pollo, la mezcla de B10 fue la que menor emisiones tuvo, aunque las concentraciones en sus tres mezclas fueron muy similares y en cuanto al último biodiésel que fue el de Rosticería, la mezcla B5 fue la que menor concentración emitió. En todos los biodiésel se pudo observar que al utilizar las mezclas B10 las concentraciones de HAPs totales aumentaron, a excepción del biodiesel de Pollo, aunque como ya se mencionó anteriormente sus tres mezclas tuvieron concentraciones muy similares, por este comportamiento en cuatro de los cinco biodiésel, podemos decir que las mezclas B10 en particular no fueron una mezcla que ayudara a la reducción de emisiones de HAPs totales.

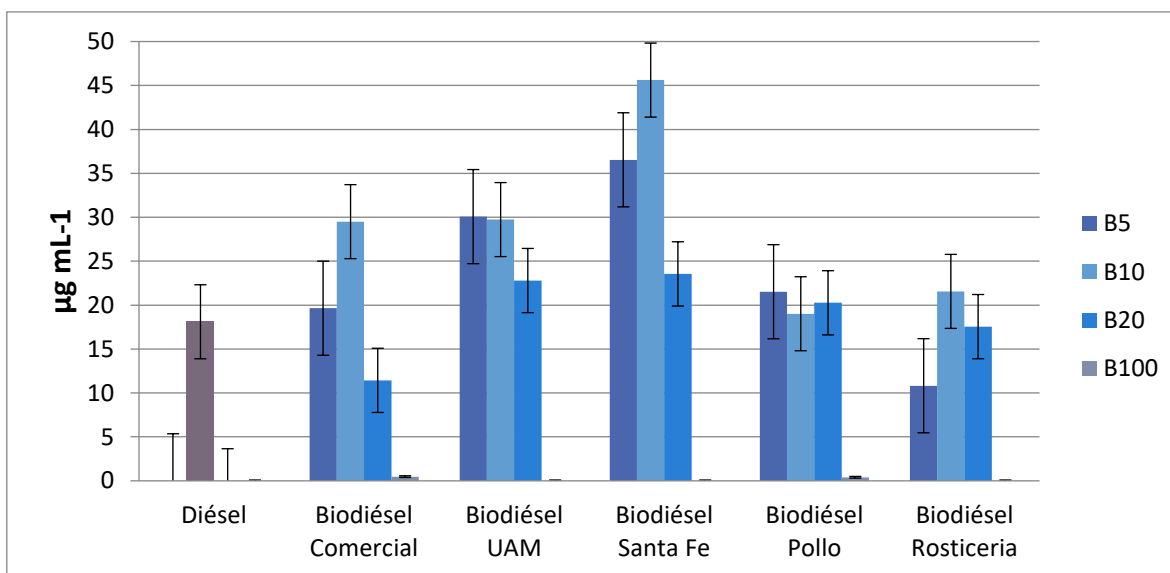


Figura 29. Suma de HAPs totales en las muestras analizadas en $\mu\text{g mL}^{-1}$.

También se observó que las mezclas con mayores concentraciones fueron Santa Fe B5 y B10 y las menores se obtuvieron en las mezclas de B5 y B20 del biodiésel Rosticería y la mezcla B20 del biodiésel Comercial. Como se puede observar no hay un patrón similar de disminución como en las partículas en cuanto a HAPs totales, en las partículas conforme se agregó porcentaje de biodiésel disminuyeron las concentraciones, en este caso no, pero si se observa una mejora en las emisiones en comparación al diésel en algunas mezclas. Otra cosa que mencionar es que los dos biodiésel a B100 (100% de biodiésel), biodiésel Comercial y Pollo, en el biodiésel Comercial las concentraciones emitidas de HAPs totales fueron de $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ y en el caso del biodiésel de Pollo de $0.4 \mu\text{g mL}^{-1}$, concentraciones muy por debajo de cualquier otra mezcla que se estudió.

Algunos de estos resultados han sido replicados por otros autores (Wedel, 2011) en donde al utilizar las mezclas B20 se presentaron reducciones en las emisiones de HAPs de 12% a 29% en comparación con el diésel, esto sólo cuando las pruebas se realizaron con estas mezclas. Otros autores como (Turrio-Baldassarria, y otros, 2004) explicaron que las reducciones observadas en las emisiones de HAPs son causadas por una mayor adsorción de estos compuestos en las partículas. Entre estos autores, (Kado, Okamoto, & Kuzmicky, 1996) demostraron que las emisiones de HAPs se redujeron en la mayoría de los casos al usar biodiésel, pero que estas fueron afectadas por las condiciones de operación. En este proyecto

las condiciones de operación no fueron consideradas ya que no se utilizó un motor como en los otros estudios, pero si es necesario mencionar que las condiciones de muestreo son un factor importante que tomar en cuenta, esto a causa de diversos factores como la temperatura y la turbulencia que son indispensables para poder llevar a cabo una combustión completa, las cuales en el caso de este estudio no se pudieron precisar al 100%.

En las **Figuras 30, 31, 32** se observan cuatro cromatogramas de cuatro muestras utilizadas en este proyecto B5, B10, B20 y el diésel (**Figura 33**), en ellos se identificaron algunos HAPs con sus respectivos iones: Fen, Ant (278), Flt, Pireno (202), BaA, Cris (228), BbF, BkF, BaP (264), I123-cdP (276), BghiP (278), esto para que fuera posible realizar una apreciación de los HAPs analizados y observar los picos de cada compuesto determinado y poder comparar y observar las diferencias de los cromatogramas de las tres mezclas de un biodiésel con el cromatograma de una muestra de diésel.

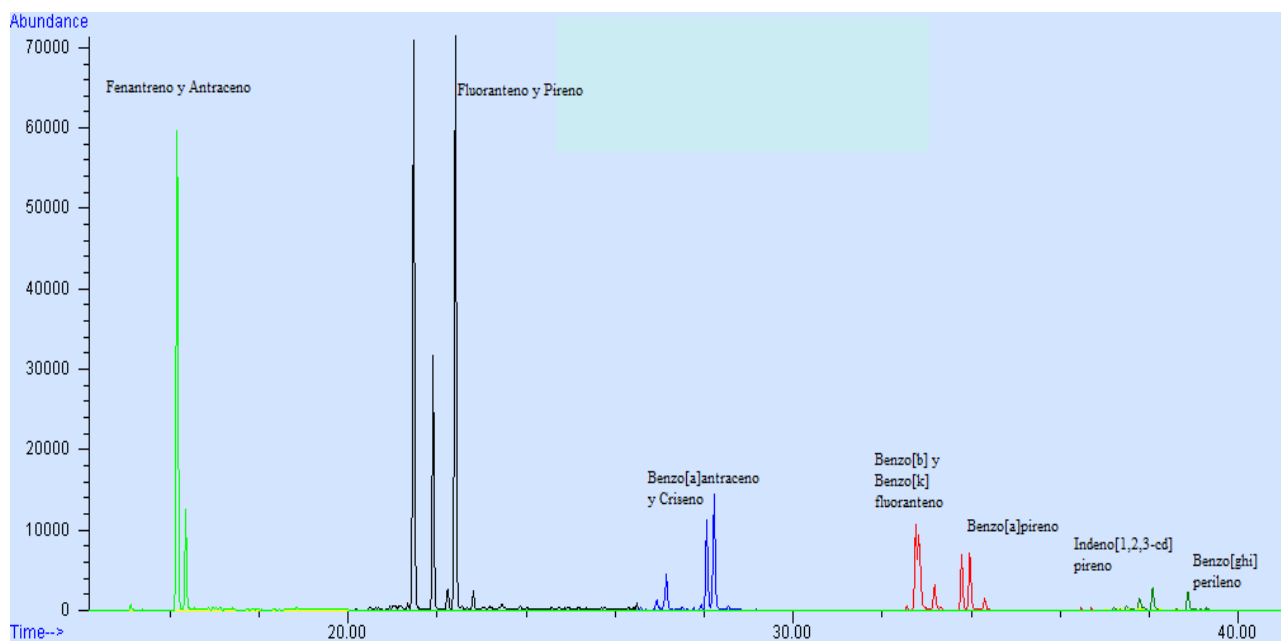


Figura 30. Cromatograma de la mezcla B5 del biodiésel UAM.

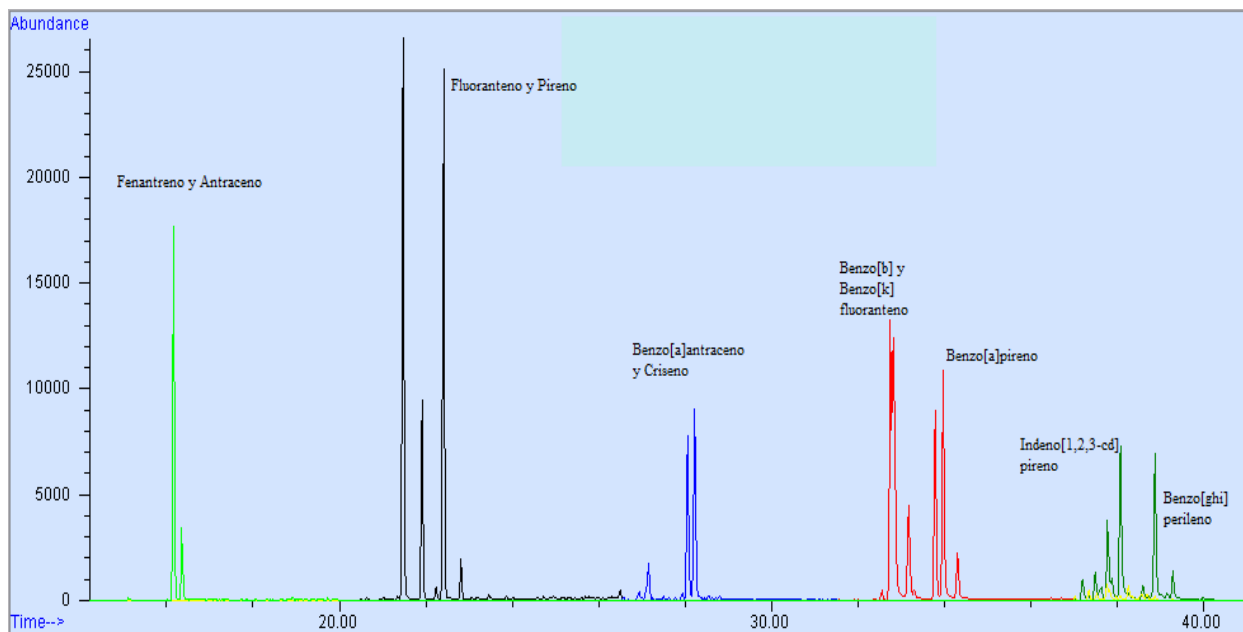


Figura 31. Cromatograma de la mezcla B10 del biodiésel UAM.

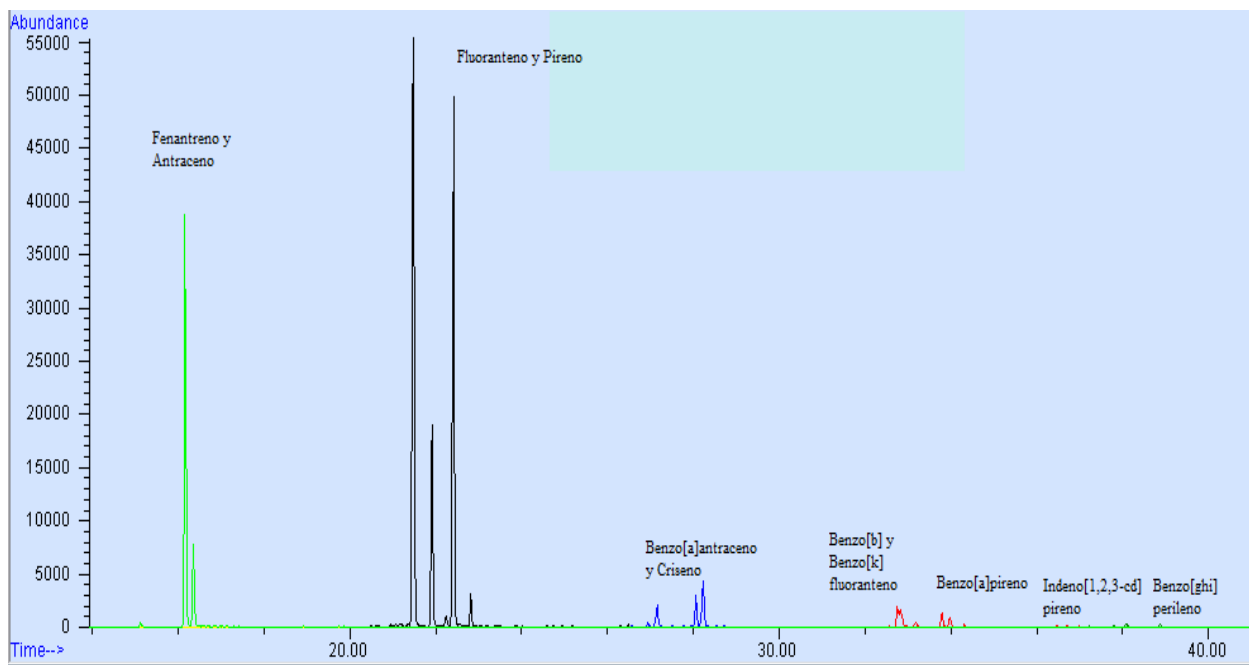


Figura 32. Cromatograma de la mezcla B20 del biodiésel UAM.

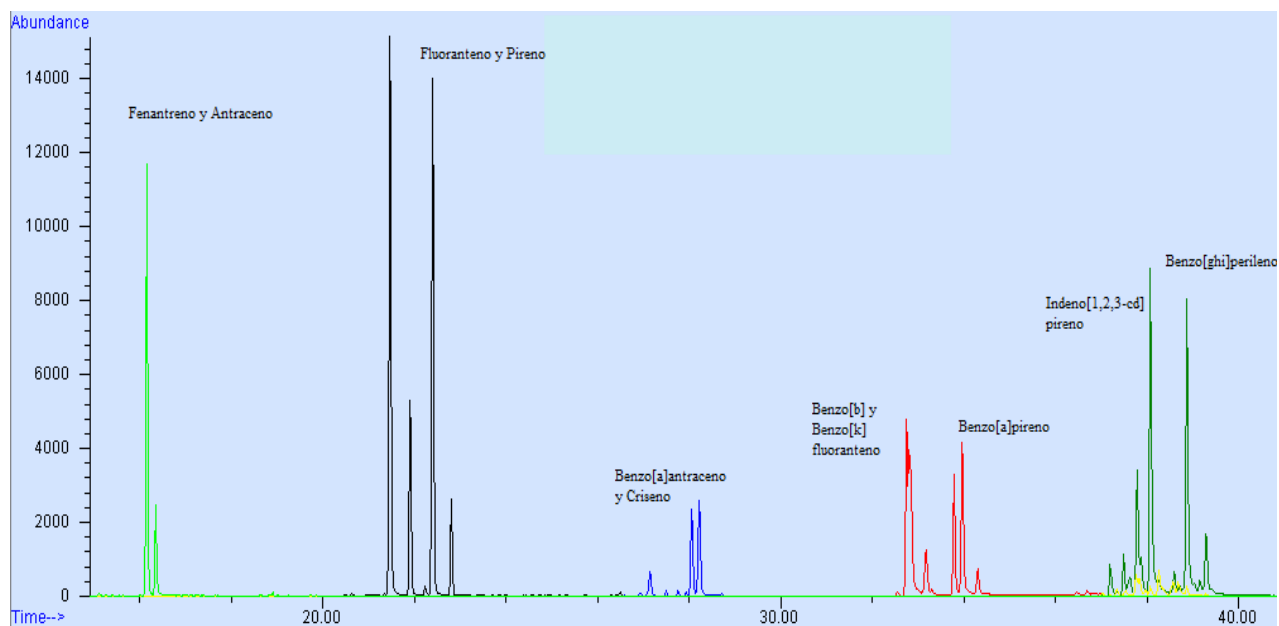


Figura 33. Cromatograma de la muestra de las emisiones de Diésel.

Como se puede observar en los cromatogramas los compuestos de bajo peso molecular < 228 g mol⁻¹ (Fen, Ant, Flt y Pir) son los primero picos que se observan en comparación con los otros HAPs por el contrario de los HAPs con >228 g mol⁻¹ (BbF, BkF, BaP, I123-cdP, BghiP) y en donde se puede observar que en los cromatogramas de la mezcla B10 y diésel estos HAPs de mayor peso molecular tienen picos más notorios en comparación con las mezclas de B5 y B20, lo que nos indica una disminución de estos compuestos en comparación en estas mezclas.

En las todas las mezclas estudiadas los HAPs más abundantes fueron Flt, Pir, BbF, BkF, BaP, I123-cdP, BghiP, que obtuvieron concentraciones arriba de 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ hasta 6 $\mu\text{g ml}^{-1}$ a excepción de algunas mezclas en las cuales también se obtuvieron concentraciones de Fen y Cris en estas mismas concentraciones, lo que podría atribuirse a que ciertos HAPs tienen la capacidad para soportar ambientes de alta temperatura, como lo es el proceso de combustión, esto depende de la estabilidad termodinámica de la molécula (Stein & Fahr, 1985), por lo que podría explicar por qué la mayoría de los HAPs con mayores concentraciones en este estudio fueron los de mayor peso molecular. Sin embargo, otros estudios observaron que la estabilidad cinética de los HAPs es un factor para considerar, mientras menos reactivo sea, resistiría mejor el ataque químico que se lleva a cabo en la combustión, por lo tanto, permanecerá estable sin romperse (Tancell, Rhead, Pemberton, & Braven, 1995). Algunos

HAPs de bajo peso molecular como el Pir, Fen y Flt son denominados marcadores de emisiones de diésel (Ravindra, y otros, 2006) (Lin, Lee, & Hou, 2006) los cuales se encontraron presentes en las muestras con concentraciones de entre $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ y $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ como se puede observar en la **Figura 34**, también podemos observar que los HAPs de mayor peso molecular en su mayoría fueron los que se encontraron con mayores concentraciones en las muestras, algunos ejemplos son el BbF y BkF con concentraciones de hasta $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ o el I123-cdP y B[ghi]P con concentraciones de $6 \mu\text{g mL}^{-1}$. De acuerdo a diversos autores los HAPs de alto peso molecular también se han detectado en emisiones de diésel (Zou & Atkinson, 2003), y se asocian a que durante la combustión los compuestos orgánicos presentes se fragmentan en pequeñas moléculas inestables que reaccionan a través de diversos mecanismos para producir anillos aromáticos, que a su vez reaccionan con moléculas pequeñas de carbono formando estructuras con múltiples anillos, más grandes y estables (Henning & Howard, 2000).

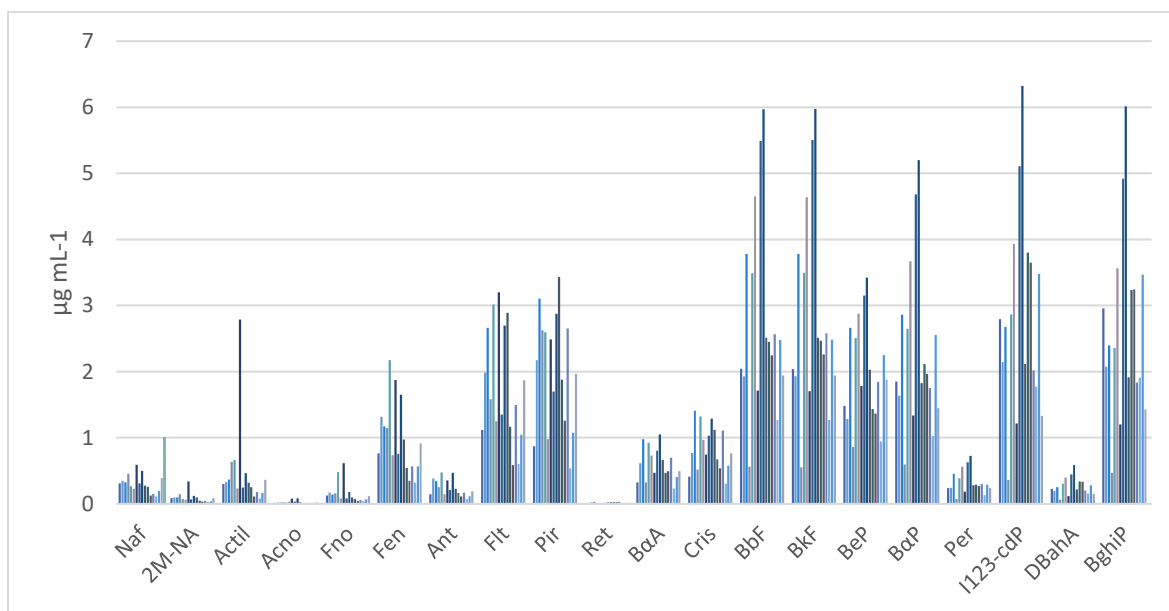


Figura 34. Concentraciones de los 20 HAPs analizados en este proyecto.

Al realizar el análisis estadístico con la Prueba de Mann-Whitney (ANEXO F) en HAPs totales, el diésel tuvo diferencias significativas ($p < 0.05$) con las mezclas B10 solamente y entre mezclas solo las B10 y B20 tuvieron diferencias significativas ($p < 0.05$), esto se puede deber a que las mezclas de B10 obtuvieron las mayores concentraciones de HAPs totales por el contrario a las mezclas B20 que obtuvieron las menos concentraciones. También el diésel

tuvo diferencias significativas con el biodiésel UAM, Santa Fe y de Pollo, en el caso del biodiésel UAM este tuvo diferencias significativas con los biodiésel Pollo y Rosticería, en cuanto al biodiésel Santa Fe tuvo diferencias significativas con los biodiésel Pollo y Rosticería también.

Como conclusión en cuanto a HAPs totales, las mezclas B20 en casi todos los biodiésel fueron las de menores concentraciones, por el contrario a las mezclas B10, por ello es que las dos tuvieron diferencias en comparación al diésel y entre ellas. En cuanto a la materia prima del biodiésel sucedió lo mismo entre las mezclas de Santa Fe y UAM y entre los biodiésel Pollo y Rosticería, donde las primeras mezclas tuvieron las mayores concentraciones y las segundas las menores.

4.4.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos cancerígenos

En este apartado mencionaremos los resultados de manera específica de los HAPs considerados carcinógenos por la EPA. Los HAPs carcinógenos determinados fueron siete de los veinte totales que se determinaron: BaA, Cris, BbF, BkF, BaP, I123-cdP y DBahA. En la **Figura 35** se pueden observar los resultados de HAPs cancerígenos de las mezclas estudiadas, en donde casi todas las mezclas B10 de cada biodiésel tuvieron las mayores concentraciones a excepción de biodiésel de Pollo por muy una mínima diferencia. Las mezclas de los biodiésel Comercial, Pollo y Rosticería tuvieron concentraciones similares al diésel con la excepción de la mezcla B10 Comercial, tal como ocurrió con los HAPs totales. En cuanto a las mezclas B20 se observó que este porcentaje ayudo a disminuir las emisiones en comparación con las mezclas B10. Las mezclas con menores concentraciones de HAPs cancerígenos fueron biodiésel Comercial B20, UAM B20 y Rosticería B5 y B20, en cuanto a las mayores concentraciones las tuvieron las mezclas del biodiésel Santa Fe y UAM (B5 y B10), en el caso del biodiésel Santa Fe podría deberse a la composición del biodiesel, ya que este fue a base de un aceite con mayor grado de oxidación y quemado en comparación con los demás aceites empelados para producir los otros biodiésel.

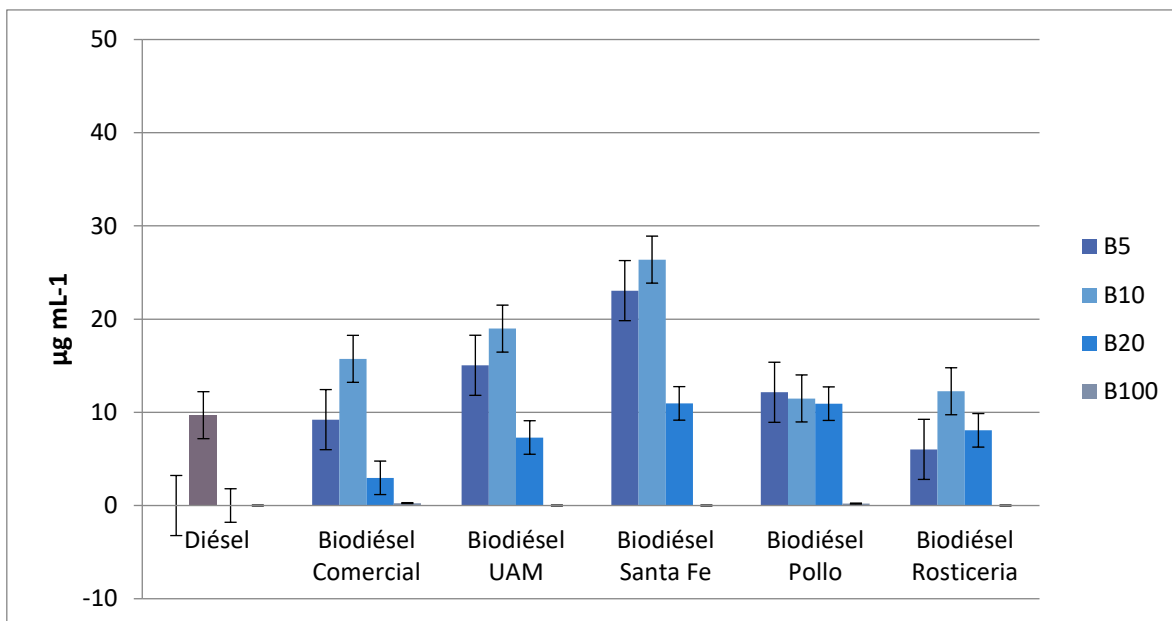


Figura 35. Resultados de HAPs cancerígenos de todas las muestras estudiadas.

En la **Figura 36** se pueden observar las concentraciones de HAPs cancerígenos encontradas en las mezclas de este estudio, en donde el *BbF*, *BkF*, y el *I/23-cdP* fueron los HAPs cancerígenos con mayores concentraciones emitidas entre $5\mu\text{g mL}^{-1}$ y $6\mu\text{g mL}^{-1}$, de acuerdo a diversos autores estos HAPs son considerados indicadores de emisiones vehiculares (gasolina y diésel) (Muñoz, y otros, 2001) y debido a su estabilidad atmosférica se les ha considerado como marcadores de los HAP (Nielsen, 1996). En el caso del *BaP* se emitieron concentraciones de hasta $5\mu\text{g mL}^{-1}$, siendo este el de mayor preocupación ya que es considerado como el marcador tradicional de exposición de HAPs, debido a que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) lo ha clasificado en el grupo 1 con evidencia suficiente de carcinogenicidad en humanos.

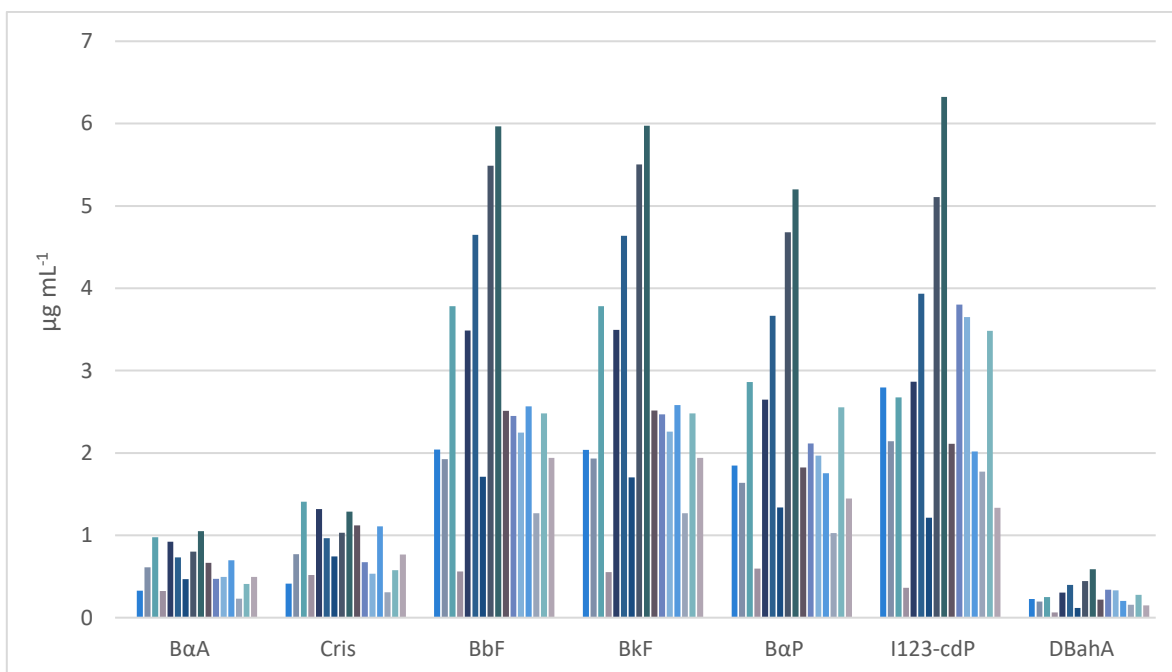


Figura 36. Concentraciones de los 7 HAPs cancerígenos analizados en este proyecto.

En la **Tabla 27** se puede observar los porcentajes de HAPs cancerígenos y el BaP de cada mezcla con respecto a los HAPs totales, podemos observar los porcentajes que los HAPs cancerígenos oscilan entre el 45% y 65 % a excepción de las mezclas B20 del biodiésel Comercial y UAM. También se puede observar las concentraciones de BaP de las mezclas, los cuales son muy similares en sus porcentajes, estos oscilaron entre valores muy cercanos de 17% y 21%. Al observar estos resultados podemos decir que de acuerdo con diversos autores las emisiones de HAPs dependen de la calidad y composición del combustible, la relación aire/combustible (Jones, Chughtai, Murugaverl, & Smith, 2004) donde mientras una mayor cantidad de oxígeno este contenida en las moléculas de éster metílico del biodiésel, se mejora la combustión y disminuirá las emisiones de HAPs (Agarwal, 2007).

Tabla 27. Porcentaje de HAPs cancerígenos y BaP con respecto al total de HAPs.

	DIE	BC B5	BC B10	BC B20	BC B100	BU B5	BU B10	BU B20	BS B5
HAPs can.	54	47	53	26	54	50	64	32	63
BaP	19	18	18	20	10	18	19	18	20

	BS B10	BS B20	BP B5	BP B10	BP B20	BP B100	BR B5	BR B10	BR B20
HAPs can.	58	47	57	60	54	50	56	57	46
BaP	20	17	17	17	16	11	17	21	18

La Prueba Mann-Whitney arrojó diferencias significativas ($p < 0.05$) entre la materia prima de los biodiésel, solo biodiésel Santa Fe y el biodiésel Rosticería, en cuanto al diésel tuvo diferencias con los biodiésel Santa Fe y de Pollo. Con las mezclas las diferencias significativas fueron entre el diésel y la mezcla B10, y entre las mezclas B10 y las mezclas B20, como ya se mencionó anteriormente esto podría deberse a que las muestras del biodiésel Santa Fe fueron las que mayores concentraciones de HAPs totales y cancerígenos tuvieron en comparación con los otros biodiésel, lo que pasa igual con las mezclas B10.

En cuanto a los porcentajes de reducción de HAPs con respecto al diésel solo se pudo observar en algunas mezclas B20 (Biodiésel Comercial, UAM y Rosticería), en la mezcla B5 Rosticería y en los dos B100 que se estudiaron. Como se puede observar en la **Tabla 28**.

Tabla 28. Porcentajes de reducción de HAPs totales, HAPs cancerígenos y BaP.

	BC B5	BC B10	BC B20	BC B100	BU B5	BU B10	BU B20	BS B5	BS B10
HAPs tot.	0	0	37	97	0	0	0	0	0
HAPs can.	5	0	69	97	0	0	25	0	0
BaP	11	0	68	97	0	0	28	0	0
	BS B20	BP B5	BP B10	BP B20	BP B100	BR B5	BR B10	BR B20	BS B20
HAPs tot.	0	0	0	0	98	40	0	3	0
HAPs can.	0	0	0	0	98	38	0	17	0
BaP	1	0	0	5	97	44	0	22	1

Como conclusión, los porcentajes de HAPs cancerígenos presentes en las mezclas de biodiésel fueron elevados, la mayoría de las mezclas emitieron más del 50% de HAPs

cancerígenos, pero también se observó que al utilizar las mezclas de B20 los porcentajes de HAPs cancerígenos disminuyeron en comparación con las demás mezclas, de tener porcentajes de 60% a menos de 40%, como fue en el caso de los biodiésel Comercial y biodiésel UAM. También se observó que en algunos biodiésel como el Comercial, UAM y Santa Fe las concentraciones de HAPs cancerígenos disminuyeron de manera considerable al utilizar las mezclas B10 a las mezclas B20, teniendo en cuenta estas concentraciones podría ser de intereses pensar que la utilización de aceites usados para la obtención de biodiésel es una opción ideal para el reciclar estos, ya que favorece la disminución de algunos compuestos en comparación al diésel y al mismo tiempo ayuda a la reutilización de un desecho.

4.5 Resumen de resultados

En las **Tablas 29** se observa un resumen de los resultados del proyecto utilizando como variable la materia prima que se utilizó para fabricar el biodiésel. Resaltado en rojo se encuentran las concentraciones más altas y en amarillos las más bajas.

Tabla 29. Comparación de resultados utilizando como variable la materia prima.

Unidades	mg ml ⁻¹				µg ml ⁻¹		
Combustible	PM	CO	CE	C TOT	ΣHAP bp	ΣHAPcan	HAPtot
Diésel	95.4	7.20	59.29	66.49	8.40	9.69	18.10
B5 CM	85.25	12.50	50.01	62.50	10.43	9.21	19.64
B5 UAM	82.5	5.66	48.43	54.09	15.02	15.04	30.07
B5 SF	90.1	6.78	55.74	62.52	13.47	23.05	36.53
B5 POLLO	92.1	11.22	51.10	62.31	9.37	12.32	21.69
B5 RS	92.1	6.65	59.96	66.61	4.79	6.02	10.82
B10 CM	79.15	13.60	52.07	65.68	13.76	15.73	29.50
B10 UAM	77.8	5.55	47.62	53.17	10.75	18.98	29.73
B10 SF	84.3	6.59	51.79	58.38	19.22	26.38	45.61
B10 POLLO	88.4	6.33	52.15	58.48	7.53	11.48	19.01
B10 RS	89.6	6.39	59.54	65.93	9.30	12.26	21.56
B20 CM	56.75	6.78	49.38	56.16	8.46	2.97	11.43

B20 UAM	70.45	7.85	52.18	60.04	15.49	7.29	22.79
B20 SF	74.65	6.40	42.36	48.76	12.58	10.96	23.55
B20 POLLO	70.7	5.00	39.94	44.94	9.33	10.92	20.26
B20 RS	73.6	5.98	32.71	38.69	9.48	8.06	17.55

5. CONCLUSIONES

En las emisiones de partículas, el diésel tuvo concentraciones de 95 mg mL^{-1} , por lo que fue el que mayor concentración de PM emitió, las mezclas de B5 tuvieron en promedio emisiones de 88 mg mL^{-1} , las mezclas de B10 de 84 mg mL^{-1} y las mezclas de B20 de 69 mg mL^{-1} , por lo que se concluyó que al utilizar un mayor porcentaje de biodiésel las concentraciones de partículas disminuyen. En las mezclas B20 se obtuvo el mayor porcentaje de reducción en cuanto a partículas, con un 40% en la mezcla B20 Comercial, al utilizar mezclas de B10 los porcentajes de reducción oscilaron entre un 6% y 18% y en las mezclas de B5 entre el 3-10%. Respecto a la materia prima del biodiésel utilizado se pudo concluir que el biodiésel Comercial y el biodiésel UAM fueron los que menores concentraciones emitieron y el biodiésel Santa Fe fue el que mayor concentración emitió, sin embargo, no existieron diferencias significativas entre las emisiones de los biodiésel, esto se puede atribuir a que los biodiésel en su mayoría son hechos a base de aceites usados de cocina, solo existieron diferencias significativas entre el uso de diésel y biodiésel y entre el porcentaje de las mezclas.

En las emisiones de TC, se destaca que el porcentaje del TC con respecto a las partículas fue mayor al del 50% en todas las mezclas, siendo el diésel, las mezclas B5 y B10 del biodiésel Comercial y Rosticería las que obtuvieron las mayores concentraciones de TC, todas estas arriba de 60 mg mL^{-1} . Las mezclas con menor concentración de TC fueron las B20 de los biodiésel Pollo y Rosticería con 40 mg mL^{-1} aproximadamente. El OC osciló entre el 9% y el 20% del TC y el EC entre el 80% y el 90%. En las mezclas de los biodiésel Comercial y UAM no se observó una disminución de TC conforme se agregó biodiésel, como pasó con las muestras de los biodiésel Santa Fe, Pollo y Rosticería. Se observó una reducción del TC al utilizar las mezclas B20 en comparación con las demás mezclas, a excepción del biodiésel UAM.

En las emisiones de HAPs, los HAPs con mayores concentraciones fueron: Flt, Pir, BeP, BghiP, BbF, BkF, BaP e I123-cdP, estos cuatro últimos considerados cancerígenos por la EPA, con concentraciones de entre $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ y $6 \mu\text{g mL}^{-1}$. Se presentaron reducciones en las emisiones de HAPs con respecto al diésel en las mezclas B20, por el contrario, las mezclas B10 tuvieron las mayores las concentraciones de HAPs. Las mezclas con mayores

concentraciones de HAPs totales fueron los biodiésel UAM y Santa FE en las mezclas B5 y B10, y las mezclas con las menores concentraciones fueron Comercial B20 y Rosticería B5 y B20. En cuanto a las emisiones de los HAPs cancerígenos las mezclas (B5 y B10) del biodiésel Santa Fe y UAM siguieron teniendo las mayores concentraciones, y las menores concentraciones fueron en todas las mezclas B20, donde se observó una reducción en comparación con las otras mezclas. En el caso del BaP, los porcentajes oscilaron entre un 5% y 12%, siendo las mezclas de B20 las que tuvieron el menor porcentaje de BaP y las mezclas de B10 las que mayor porcentaje.

Se observó que la utilización de biodiésel en una fuente directa y sin condiciones de operación tiene una mayor disminución de PM, EC y HAPs en comparación con el diésel cuando se utilizaron las mezclas con mayor porcentaje de biodiésel (B20). En el caso de las mezclas B5 y B10 la reducción fue en PM y en el EC no así en las concentraciones de HAPs, en donde se obtuvieron concentraciones muy similares al diésel en algunos biodiésel (Pollo y Rosticería) y en otros casos (Comercial, UAM y Santa Fe) en mayores concentraciones.

En conclusión, la utilización de aceites usados para la obtención de biodiésel es una opción viable para el reciclaje de estos, como se pudo observar en los resultados. Se obtuvo reducciones de HAPS, PM, TC, EC en el caso de algunas mezclas, como fueron las mezclas B20. También se observó que la materia prima no fue algo que afectó a estas reducciones, en cambio si las mezclas, como fue el caso de las mezclas B10, aun así, estaría bien considerar la procedencia del aceite que se utiliza para elaborar el biodiésel, realizarle alguna caracterización para comprobar su calidad, tanto como aceite y posteriormente como combustible y también a las mezclas, esto podría ayudarnos a correlacionar más los resultados obtenidos y poder tener más claro porque ciertas mezclas fueron mejores que otras.

5.1 Recomendaciones o posteriores trabajos

- Caracterizar las materias primas que se utilizan para la obtención de los biocombustibles como también a los mismos biocombustibles que se vayan a utilizar, esto ayudaría a obtener información adicional que se brindaría para completar la discusión de resultados y poder llegar a conclusiones más concretas.
- Realizar pruebas en un motor a diésel para asemejar las condiciones de operación y comparar los resultados con los obtenidos en este proyecto.

6. PRODUCCION CIENTIFICA GENERADA POR LA MAESTRIA

ESTANCIAS INTERNACIONALES

Estancia de investigación en el Laboratorio del Grupo de Combustibles y Motores (GCM) de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) realizada desde el 1 de mayo al 31 de agosto de 2018 a cargo del el Dr. Magin Lapuerta Amigo responsable del Grupo de Combustibles y Motores de la Universidad de Castilla-La Mancha en Ciudad Real, España.

PUBLICACIONES EN REVISTAS

Angel, S. A. D., Valle-Hernández, B. L., & Mugica-Alvarez, V. (2018). Determination of Particles and Carcinogenic Compounds Emitted by Combustion of Diesel and Diesel: Biodiesel Blends. In *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings* (Vol. 2, No. 23, p. 1505).

Ballesteros R., Monedero E., Sánchez-Valdepeñas J., Pazo A., Arteaga-Del Angel S. Particle-bound PAHs emissions from a residual glycerine-derived fuel: estimation of its carcinogenic potential. *Gold Open Access de Elsevier "Results in Engineering"*

CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

Arteaga Del Ángel Samantha S., Mugica-Álvarez Violeta, Valle-Hernández Brenda L.. Determinación de Partículas y Compuestos Cancerígenos Emitidos por la Combustión de Diésel y mezclas de Diésel-Biodiésel. Coloquio de Investigación de Ciencias Básicas e Ingeniería. Abril 25-26, 2018. Ciudad de México.

Samantha Arteaga-Del Angel *, Brenda L. Valle-Hernández, Violeta Mugica-Alvarez. Determination of Particles and Carcinogenic Compounds Emitted by Combustion of Diesel and Diesel:Biodiesel Blends. 2nd International Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and Environment (IRCSEEME). Julio 25-27, 2018. Mieres, España.

Rosario Ballesteros ^(*,1), Esperanza Monedero⁽²⁾, Jesús Sánchez-Valdepeñas⁽¹⁾, Amparo Pazo⁽²⁾, Samantha Suhail Arteaga-Del Angel⁽³⁾. Particle-bound PAHs emissions from a residual glycerine-derived fuel: estimation of its carcinogenic potential. XI Congreso

Nacional y II Internacional de Ingeniería Termodinámica. Junio 12-14, 2019. Albacete, España.

REFERENCIAS

- Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. . *Progress in energy and combustion science*, 33(3), , 233-271.
- Albers, P. H. (1995). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers.
- Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L. T., Fidalgo, E., Franco, M. J., & Navarro, A. (2000). Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and bioenergy*, 18(6), 515-527.
- Anenberg, S. C., Schwartz, J., Shindell, D., Amann, M., Faluvegi, G., Klimont, Z., . . . Williams, M. (2012). Global air quality and health co-benefits of mitigating near-term climate change through methane and black carbon emission controls. *Environmental Health Perspectives* 120(6), 831.
- ASTM. (2003). *Standard Specification D 6751-03a for Biodiesel Fuel (B100)*.
- ASTM D 445–06. (2009). *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*.
- ASTM D 92–05. (2008). *Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester1*. American Society for Testing and Materials.
- ASTM-D613. (2010). *Standard test method for cetane number of diesel fuel oil*. American Society for Testing and Materials.
- ASTM-D975. (2010). *Diesel Fuel Specification Test*.
- ATSDR. (1995). *Agencia de los Estados Unidos para las Sustancias Toxicas y el Registro de Enfermedades*. Atlanta, Georgia. .
- Badarinath, K., Kharol, S. K., & Sharma, A. R. (2009). Long-range transport of aerosols from agriculture crop residue burning in Indo-Gangetic Plains—a study using LIDAR, ground measurements and satellite data. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 71(1), 112-120.
- Ballester, F. (2005). Air pollution, Climate change and health. *Salud publica*, 159-175.
- Ban-Weiss, G., Cao, L., Bala, G., & Caldeira, K. (2012). Dependence of climate forcing and response on the altitude of black carbon aerosols. *Climate Dynamics Volume* 38, 38(5), 897-911.
- Baron, R., Montgomery, W., & Tuladhar, S. (2009). An analysis of black carbon mitigation as a response to climate change. *Copenhagen: Copenhagen Consensus Center*.
- Bartolomei, V., Gomez Alvarez, E., Wittmer, J., Tlili, S., Strekowski, R., Temime-Roussel, B., & Gligorovski, S. (2015). Combustion processes as a source of high levels of indoor hydroxyl radicals through the photolysis of nitrous acid. . *Environmental science & technology*, 49(11), , 6599-6607.

- Basha, S. A., Gopal, K. R., & Jebaraj, S. (2008). A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews volume 13*, 13(6 y 7), 1628-1634.
- Bjorseth, A., & Ramdahl, T. (1985). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Bond, T., Streets, D., Yarber, K., Nelson, S., Woo, J.-H., & Klimont, Z. (s.f.). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109(D14)., 2004.
- Canakci, M., & Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. . *Transactions of the ASAE*, 1429.
- Castro, D., Slezakova, K., Oliva-Teles, M. T., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M. C., Morais, S., & Pereira, M. C. (2009). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. *Journal of separation science*, 32(4), , 501-510.
- CFE. (2015). *Informe anual*. Ciudad de Mexico.
- Chang, D. Y., & Gerpen, J. H. (1998). Determination of particulate and unburned hydrocarbon emissions from diesel engines fueled with biodiesel . *SAE Technical Paper*.
- Cheung, C., Man, X., Fong, K., & Tsang, O. (2015). Effect of waste cooking oil biodiesel on the emissions of a diesel engine. . *Energy procedia* 66, 93-96.
- Cheung, K. L., Polidori, A., Ntziachristos, L., Tzamkiozis, T., Samaras, Z., Cassee, F. R., . . . Sioutas, C. (2009). Chemical characteristics and oxidative potential of particulate matter emissions from gasoline, diesel, and biodiesel cars. . *Environmental science & technology*, 43(16), 6334-6340.
- Christensen, A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emissions from mobile sources. . *Department of Analytical Chemistry, Stockholm University Sweden*, 152.
- Chu, S., & Majumdar, A. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 488 (7411), 294.
- CODEX. (2004). *Joint FAO/WHO food standards programme Codex Committee on food additives and contaminants. Discussion paper on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contamination*. . Organizaciòn Mundial de la Salud.
- Correa, S. M., & Arbilla, G. (2006). Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. . *Atmospheric Environment*, 40(35), 6821-6826.
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., & Paturel, L. (2006). EXHAUST EMISSIONS OF PAHs OF PASSENGER CARS. . *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26(1), 69-78.
- Duan, J., Bi, X., Tan, J., Sheng, G., & Fu, J. (2007). Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou city, China. *Chemosphere*, 614-622.

- EPA. (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-13A, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Cincinnati, OH : Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency.
- Feng, Chen, Y., Guo, H., Zhi, G., Xiong, S., & Li, J. (2009). Characteristics of organic and elemental carbon in PM_{2.5} samples in Shanghai, China. *Atmospheric Research* 92(4), 434-442.
- Finlayson-Pitts, B., & Pitts, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*. Academic Press.
- Frampton, M., Utell, M., Zareba, W., Oberdorster, G., Cox, C., Huange, L., . . . Morrow, P. (2004). Effects of exposure to ultrafine carbon particles in healthy subjects and subjects. *Research Report (Health Effects Institute)*, 49-63.
- Frijters, P., & Baert, R. (2006). Oxygenated fuels for clean heavy-duty diesel engines. . *International journal of vehicle design* 41(1-4), 242-255.
- Garcia, R. (2002). Combustíveis e combustão industrial. *Interciência*.
- Ghosh, P. (2008). Predicting the effect of cetane improvers on diesel fuels. *Energy Fuel* 22(2), 1073-1079.
- Giacosa, D. (2000). *Motores Endotérmicos* . OMEGA.
- Gil, L., & Adonis, M. (1996). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Levels and Mutagenic Activities of Organic Extracts from Airborne Particles in Santiago de Chile. *Sage Journals*, 5(3), 155-164.
- Glassman, I. (1989). Soot formation in combustion processes. *In Symposium (international) on combustion Vol. 22, No. 1*, 295-311.
- Goldstone, M. (2013). Air pollution and cancer, IARC publication no. 161 [Book Review]. *ir Quality and Climate Change*, 47(4), 11.
- Gómez, M. G.-H. (2002). Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. *Fuel*, 81(1), 33-39.
- Graboski, M., McCormick, R., & Alleman, T. (2003). The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine. . *National Renewable Energy Laboratory (Report No: NREL/SR-510-31461)*.
- Hamasaki, K., Kinoshita, E., Tajima, H., Takasaki, K., & Morita, D. (2001). Combustion Characteristics of Diesel Engines with Waste Vegetable Oil Methyl Ester ((AF-3) Alternative Fuels 3-Biomass Fuels and Fuel Design). *The Proceedings of the International symposium on diagnostics and modeling of combustion in internal combustion engines 01.204*, 55.

- He, C., Ge, Y., Tan, J., You, K., Han, X., & Wang, J. (2010). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Fuel*, 89(8), 2040-2046.
- Henning, R., & Howard, J. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion science*, 26(4-6), 565-608.
- Hernández, J. J., Ballesteros, R., & Aranda, G. (2013). Characterisation of tars from biomass gasification: effect of the operating conditions. *Energy*, 50, 333-342.
- Hildemann, L. M., Klinedinst, D. B., Klouda, G. A., Currie, L. A., & Cass, G. R. (1994). Sources of urban contemporary carbon aerosol. *Environmental science & technology* 28(9), 1565-1576.
- IARC. (1983). *IARC MONOGRAPHS ON THE CARCINOGENIC RISK OF CHEMICALS TO HUMANS Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1 Chemical, Environmental and Experimental Data. Volume 32*. Lyon, France: World Health Organization.
- IARC. (2010). *International Agency for Research on Cancer- Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures Volumen 92*. Lyon, Francia: World Health Organization.
- IARC. (2014). *DIESEL AND GASOLINE ENGINE EXHAUST AND SOME NITROERENES VOLUME 105. IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS*.
- INECC. (2017). *INFORME NACIONAL DE CALIDAD DEL AIRE*. México: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Johnson, T. (2006). Diesel emission control in review. *SAE Technical paper*.
- Jones, C., Chughtai, A., Murugaverl, B., & Smith, D. (2004). Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels. *Carbon*, 42 (12-13), 2471-2484.
- Kado, N., & Kuzmicky, P. (2003). Bioassay analyses of particulate matter from a diesel bus engine using various biodiesel feedstock fuels. *Final report. Report 3*.
- Kado, N., Okamoto, R., & Kuzmicky, P. (1996). Chemical and Bioassay Analyses of Diesel and Biodiesel Particulate Matter: Pilot Study. *Department of Environmental Toxicology, University of California for Montana State Department of Environmental Quality and US Department of Energy*.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., . . . Tsigaridis, K. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.
- Knothe, G., Sharp, C. A., & Ryan, T. W. (2006). Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. *Energy & Fuels* 20(1), 403-408.

- Laboratory, N. R. (2004). *Biodiesel Analytical Methods*. USA.
- Lakshminarayanan, P., & Aghav, Y. V. (2010). *Modelling Diesel Combustion*. Springer.
- Lapuerta, Armas, O., Ballesteros, R., & Fernández, J. (2005). Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. *Fuel*, 84(6), 773-780.
- Lapuerta, M., Armas, O., & Ballesteros, R. (2002). Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils. *SAE Technical Paper 2002-01-1657*.
- Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., & Agudelo, J. (2008). Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. *Bioresource Technology* 99(4), 731-740.
- Lin, Y. -C., Lee, W.-J., & Hou, H.-C. (2006). PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmospheric Environment*, 40(21), 3930-3940.
- Lin, Y. C., Tsai, C. H., Yang, C. R., Wu, C. J., Wu, T. Y., & P., C.-C. G. (2008). Effects on aerosol size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from the heavy-duty diesel generator fueled with feedstock palm-biodiesel blends. *Atmospheric Environment*, 42(27), 6679-6688.
- Lu, T., Huang, Z., Cheung, C., & Ma, J. (2012). Size distribution of EC, OC and particle-phase PAHs emissions from a diesel engine. *Science of the Total Environment*, 438, 33-41.
- Mao, Chen, C. N., Lin, Y., & Chen, M. L. (2007). Airborne particle PM_{2.5}/PM₁₀ mass distribution and particle-bound PAH concentrations near a medical waste incinerator. *Atmospheric Environment*, 41(11), 2467-2475.
- Mao, I. F., Chen, C. N., Lin, Y. C., & Chen, M. L. (2007). Airborne particle PM_{2.5}/PM₁₀ mass distribution and particle-bound PAH concentrations near a medical waste incinerator. *Atmospheric Environment*, 41(11), 2467-2475.
- Martínez-Parreño, M., Llorca-Pórcel, J., & Valor, I. (2008). Analysis of 51 persistent organic pollutants in soil by means of ultrasonic solvent extraction and stir bar sorptive extraction GC-MS. *Journal of separation science*, 31(20), 3620-3629.
- Martins, L. D., da Silva Júnior, C. R., Solci, M. C., Pinto, J. P., Souza, D. Z., Vasconcellos, P., & de Andrade, J. B. (2012). Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. *Environmental monitoring and assessment*, 184(5), 2663-2676.
- Minguillón, M. C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., . . . Querol, X. (2016). Secondary organic aerosol origin in an urban environment: influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday discussions* 189, 337-359.
- Mordas, G., Manninen, H. E., Petäjä, T., Aalto, P. P., Hämeri, K., & Kulmala, M. (2010). On Operation of the Ultra-Fine Water-Based CPC TSI 3786 and Comparison with Other TSI Models (TSI 3776, TSI 3772, TSI 3025, TSI 3010, TSI 3007). *Aerosol Science and Technology*, 152-158.

- Mueller, L., Jakobi, G., Czech, H., Stengel, B., Orasche, J., Arteaga-Salas, J. M., . . . Harndorf, H. (2015). Characteristics and temporal evolution of particulate emissions from a ship diesel engine. *Applied energy* 155 , 204-217.
- Muñoz, O. A., Rodríguez, A. D., Pietrini, R. V., Colín, Z. M., Marttelo, R. O., & José Luis Bravo Cabrera, S. G. (2001). PARTÍCULAS SUSPENDIDAS, HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS Y MUTAGENICIDAD EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MÉXICO. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* vol. 17 num 4, 193-204.
- Myung, C. L., & Park, S. (2012). Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: A review. *International Journal of Automotive Technology* 13(1), 9.
- Nielsen, T. (1996). Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment Volume 30, Issue 20*, 3481-3490.
- NIOSH, T. (2009). *Lab OC-EC Aerosol Analyzer*. Sunset Laboratory.
- Nisbet, I. C., & Lagoy, P. K. (1992). Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory toxicology and pharmacology*, 16(3), 290-300.
- NOM-025-SSA1-2014. (s.f.). *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-025-SSA1-2014, SALUD AMBIENTAL. VALORES LÍMITE PERMISIBLES PARA LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS PM10 Y PM2.5 EN EL AIRE AMBIENTE Y CRITERIOS PARA SU EVALUACIÓN*. Ciudad de México.
- OMS . (2011). *Afrontar el reto mundial de garantizar un aire limpio*. Organización Mundial de la Salud.
- OMS. (1998). *Informe sobre la salud en el mundo 1998 - La vida en el siglo XXI*. Organización Mundial de la Salud.
- OMS. (2004). *Informe sobre la salud en el mundo 2004 - cambiemos el rumbo de la historia*. Organización Mundial del Salud.
- OMS. (2012). World Health Organization. HEALTH EFFECTS OF BLACK CARBON.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., Hoog, J. d., Deutsch, F., Roekens, E., . . . Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40(4), 771-785.
- Rey-Salgueiro, L., Pontevedra-Pombal, X., Álvarez-Casas, M., Martínez-Carballo, E., García-Falcón, M. S., & Simal-Gándara, J. (2009). Comparative performance of extraction strategies for polycyclic aromatic hydrocarbons in peats. *Journal of Chromatography A*, 1216(27), 5235-5241.
- Rojas, N. Y., Milquez, H. A., & Sarmiento, H. (2011). Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6158-6162.

- Ruiz-Guerrero, M., & Bertoncini, F. (2010). Aplicación de la cromatografía de gases bidimensional en el análisis de derivados azufrados y nitrogenados en gasolina. *Información tecnológica*, 21(1), 43-50.
- Schneider, K., Roller, M., Kalberlah, F., & Schuhmacher-Wolz, U. (2002). Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures. *Journal of Applied Toxicology: An International Journal*, 22(1), 73-83.
- Schofield, K. (2008). The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling. *Progress in energy and combustion science*, 34(3), 330-350.
- Schooten, F. V., Wodschalk, R., Breedijk, A., Maas, L., Kriek, E., Sakai, H., . . . Zandwijk, N. (1997). 32 P-postlabelling of aromatic DNA adducts in white blood cells and alveolar macrophages of smokers: Saturation at high exposures. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 378(1), 65-75.
- SEDEMA. (2014). *Inventario de emisiones*. Ciudad de México.
- SEDEMA. (2016). *Inventario de emisiones de la CDMX*. Ciudad de México.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Sims, R. E., Schock, R. N., Adegbulugbe, A., Fenhann, J. V., Konstantinaviciute, I., Moomaw, W., & Uchiyama, Y. (2007). Energy supply. In *Climate change 2007: mitigation. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge, United Kingdom and New York: Cambridge University Press.
- Smith, D. J., & Harrison, R. M. (1996). Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30(14), 2513-2525.
- Song, W. W., K. B., Wang, J. X., Wang, X. T., Shi, X. Y., Yu, C., . . . Zheng, L. (2011). Emissions of EC, OC, and PAHs from cottonseed oil biodiesel in a heavy-duty diesel engine. *Environmental science & technology*, 45(15), 6683-6689.
- Staat, F., & Gateau, P. (1995). The effects of rapeseed oil methyl ester on diesel engine performance, exhaust emissions and long-term behavior-a summary of three years of experimentation. *SAE transactions*, 1-7.
- Stanmore, B. R., Brilhac, J. F., & Gilot, P. (2001). The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39(15), 2247-2268.
- Stein, S. E., & Fahr, A. (1985). High-temperature stabilities of hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry* 89(17), 3714-3725.
- Stratta, J. (2000). BIOCOMBUSTIBLES: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel. *Rosario, Argentina*.

- Tancell, P. J., Rhead, M. M., Pemberton, R. D., & Braven, J. (1995). Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion. *Environmental science & technology* 29(11), 2871-2876.
- Tat, M. E. (2003). Investigation of oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines.
- Tsai, J.-H., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Lin, Y.-C., & Lee, W.-J. (2010). PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 237-243.
- Turrio-Baldassarria, L., Battistellia, h. L., Contia, L., Crebellia, R., Berardisa, B. D., Iamicelia, A. L., . . . Iannaccone, S. (2004). Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend. *Science of The Total Environment*, Volume 327, 327(1 y 3), 147-162.
- UIC. (2018). Carbon Analysis (TC/TIC/TOC) By Combustion, Acidification and Coulometric Detection.
- Urpi, J. L. (2012). *Tecnología y margen de refino del petróleo*. . Ediciones Díaz de Santos.
- Viegas, O., Novo, P., Pinho, O., & Ferreira, I. (2012). A comparison of the extraction procedures and quantification methods for the chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal grilled meat and fish. . *Talanta*, 88, 677-683.
- Wang, Y., Hopke, P. K., & Utell, M. J. (2011). Urban-scale Spatial-temporal Variability of Black Carbon and Winter Residential Wood Combustion Particles. *Aerosol and Air Quality Research* 11(5), 473-481.
- Wedel, R. v. (2011). Handbook of biodiesel: emissions reductions with biodiesel. 1999.
- Yan, S., Jiang, Y. J., Marsh, N. D., Eddings, E. G., Sarofim, A. F., & Pugmire, R. J. (2005). Study of the evolution of soot from various fuels. *Energy & fuels*, 19(5), 1804-1811.
- Yang, Chien, S.-M., Lo, M.-Y., Lan, J. C.-W., Lu, W.-C., & Ku, Y.-Y. (2007). Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7232-7240.
- Yañez, E. E., Ponce, F., Silva, E., & Castillo, E. F. (2008). Potencial de cogeneración de energía eléctrica en la agroindustria Colombiana de aceite de palma : tres estudios de casos. *Revista Palmas*, 29 (4), 59-72.
- Yao, M., Zhang, Q., Liu, H., Zheng, Z. Q., Zhang, P., Lin, Z., & Shen, J. (2010). Diesel engine combustion control: Medium or heavy EGR? (No. 2010-01-1125). . *SAE Technical Paper* (2010-01), 1125.
- Zhang, H., Magara-Gomez, K. T., ., R. M., Okuda, T., Walz, A. K., ., J. S., & Kleeman, M. J. (2015). . Atmospheric impacts of black carbon emission reductions through the strategic use of biodiesel in California. *Science of the Total Environment* 538, 412-422.

- Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource technology* 90(3), 229-240.
- Zou, L., & Atkinson, S. (2003). Characterising vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil. . *Environmental technology* 24(10) , 1253-1260.

ANEXOS

ANEXO A. Estándares de calidad del diésel en México

Tabla 30. Parámetros de calidad del diésel en México.

Parámetro analizado	Prueba utilizada	Límites de NOM-016-CRE-2016
Índice de cetano (P. Química)	ASTM D4737	45 mínimo
Aromáticos (P. Química)	ASTM D5186	30% en volumen máximo
Hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos (P. Química)	ASTM D5186	Informar
Azufre elemental (P. Química)	ASTM D7039	15 ppm máximo
Residuos de carbón (P. Química)	ASTM D524	0.25% en peso máximo
Cenizas (P. Química)	ASTM D482	0.01% en peso máximo
Curva de destilación para 0, 10, 50, 90 y 100% volumen de destilado. (P. Física)	ASTM D86	Informar
Punto de inflamación (P. Física)	ASTM D93	45°C mínimo
Viscosidad cinemática a 40°C (P. Física)	ASTM D7042	1.9 a 4.1 mm ² /s

ANEXO B. Descripción del proceso de transesterificación

Antes de llevar a cabo el proceso de transesterificación el aceite se filtró para limpiarlo de pequeños grumos o impurezas que pudiera conservar, después se calentó para que tuviera una temperatura de entre 48°C-54°C.

Posteriormente se preparó una mezcla de metanol y sosa, cuando la mezcla estuvo homogénea se agregó al aceite, la mezcla se agito entre 20 a 40 min para tener un buen

mezclado. Después de agitar se colocó en un embudo de decantación donde se esperó la separación del biodiésel y la glicerina.

Las proporciones de aceite, metanol e hidróxido que se emplearon para fabricar el biodiésel se pueden observar en la **Tabla 31**.

Tabla 31. Proporciones para fabricar biodiésel.

Reactivo	Cantidad
Aceite	500 ml
Etanol	100 ml
Hidróxido de sodio	3 g.

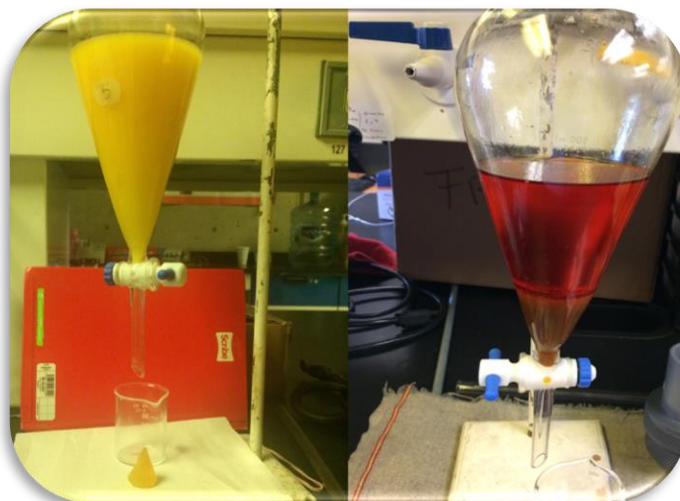


Figura 37. Proceso de transesterificación.

ANEXO C. Procedimientos de lavado y secado del biodiésel

Antes de utilizar el biodiésel este debe de pasar por un proceso de lavado y secado, los cuales determinan una buena calidad en el producto.

Procedimiento de lavado

1. El biodiésel se colocó en un recipiente tapado donde se agregó agua en una relación 3:1 respectivamente.
2. Teniendo la mezcla aceite/agua esta se agita hasta lograr una mezcla homogénea.

3. Posteriormente se coloca en un embudo de decantación y se espera a que se separe, se repite este procedimiento hasta que el agua quede casi transparente.



Figura 38. Proceso de lavado del biodiésel.

Procedimiento de secado

Se colocó en un filtro sulfato de sodio anhidro previamente deshidratado y se hizo pasar el biodiésel previamente lavado para filtrarlo.

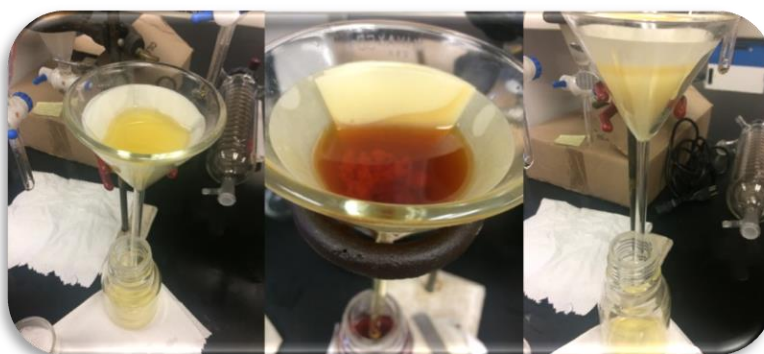


Figura 39. Procedimiento de secado del biodiésel.

ANEXO D. Procedimientos de caracterización de los combustibles

Para la caracterización del biodiésel se realizaron algunas pruebas de algunos parametros que se describen a continuación.

Flash point (punto de inflamación) por copa Cleveland

Punto de inflamación basado en el método ASTM D92-05.

Materiales y reactivos

- Copa Cleveland
- Solvente para limpiar: Tolueno o Acetona
- Combustible
- Termómetro

Procedimiento

1. Se colocó el combustible dentro de la copa Cleveland por encima del menisco que está marcado, aproximadamente 70 ml del combustible. La temperatura de la muestra no debe de exceder los 54 °C.
2. El diámetro de la flama debe mantenerse entre los 3.2-4.8 mm.
3. Se aplicó el calor al combustible y se controló que el aumento de la temperatura fuera de 5-6 °C por minuto.
4. La flama de la copa Cleveland se pasó por encima de la copa donde está el combustible cada 2 °C de incremento de la temperatura. Nota: si se conoce de literatura el punto de inflamación del combustible procurar pasar la flama cada 1 °C de incremento 17 °C antes del punto de inflamación.
5. Cuando el combustible se enciende tomo la medida de la temperatura, esa medición fue considerado el punto de inflamación. Nota: no confundir una flama azul que dura unos segundos con el verdadero punto de inflamación.



Figura 40. Procedimiento Copa Cleveland.

Cálculos

- Corrección del punto de inflamación = $C + 0.25 (101.3 - K)$
- Corrección del punto de inflamación = $C + 0.033 (760 - P)$

Densidad

Para realizar la medición de este parámetro se obtuvo del método ASTM D 1298

Materiales y reactivos

- Hidrómetro
- Probeta 250 ml
- Termómetro
- Combustible

Procedimiento

1. Se colocó 200 ml de combustible en una probeta de 250 ml.
2. Posteriormente se introdujo lentamente el hidrómetro y se esperó a que se estabilizó, ahí se tomó la lectura de la densidad.
3. Al terminar de tomar la lectura del hidrómetro se midió la temperatura del combustible, dado que la densidad depende de la temperatura del fluido.

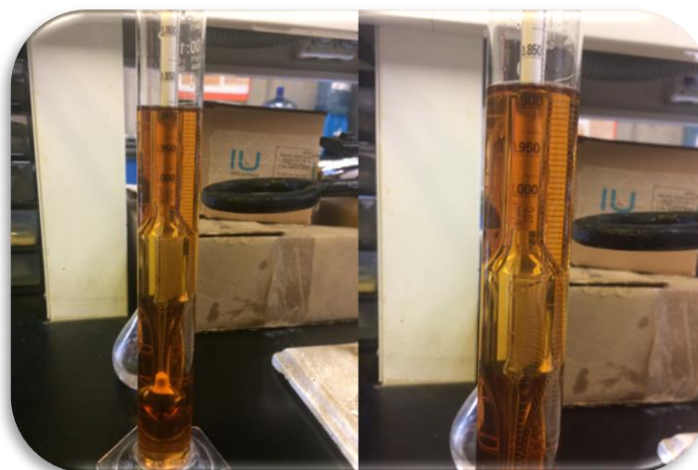


Figura 41. Medición de la densidad de los combustibles con un hidrómetro.

ANEXO E. Resultados completos de partículas

Tabla 32. Resultados y cálculos de la masa de partículas.

Combustible	Mezclas	Filtro	PI	PF	PM	% Residuos	Tiempo (min)	Prom.	Desvi.	% de Var.
<i>Biodiésel comercial</i>	B5	F4	438.1	521.8	83.7	2	03:30	85.25	2.2	2.57
		F5	439.7	526.5	86.8	2	03:34			
	B10	F38	435.7	517.8	82.1	2.93	03:40	79.15	4.2	5.27
		F3	439.5	515.7	76.2	2.65	04:10			
	B20	F40	435.7	490.2	54.5	6.45	05:30	56.75	3.2	5.61
		F36	438.4	497.4	59	6.17	04:40			
	B100	F63	541.6	547	5.4	25	06:40	5.4		
<i>Biodiésel UAM</i>	B5	F10	442.4	527.4	85	0.23	03:40	82.5	3.5	4.29
		F43	440.5	520.5	80	0.2	04:10			
	B10	F23	440.3	514.9	74.6	0.41	03:50	77.8	4.5	5.82
		F22	438.3	519.3	81	0.36	03:30			
	B20	F24	438.4	510.1	71.7	0.88	04:25	70.45	1.8	2.51
		F21	439.2	508.4	69.2	0.8	04:20			
<i>Biodiésel Santa Fe</i>	B5	F25	443.2	527.5	84.3	0.56	04:00	90.1	5.0	5.58
		F27	444.5	537.4	92.9	0.41	03:00			
		F32	438.8	531.9	93.1	0.42				
	B10	F26	440.5	522.9	82.4	1	03:45	84.3	2.7	3.19
		F28	440.6	526.8	86.2	1.07	03:20			
	B20	F34	436.7	510.7	74	2.5	04:10	74.65	0.9	1.23
		F31	440.4	515.7	75.3	2.36	03:40			
<i>Biodiésel Pollo</i>	B5	F35	438	529.7	91.7	2.26	03:00	92.1	0.6	0.61
		F29	440.2	532.7	92.5	2.33	03:15			
	B10	F30	438.4	524.9	86.5	4.06	03:18	88.4	2.7	3.04
		F33	436.6	526.9	90.3	3.84	03:00			
	B20	F6	439.9	511.9	72	8.31	03:40	70.7	1.8	2.60
		F2	437.8	507.2	69.4	8.1	03:45			
	B100	F62	522.6	528.3	5.7	39.36	06:00	5.7		
<i>Biodiésel Rosticería</i>	B5	F67	295.4	384	88.6	0.35	03:15	92.1	4.9	5.37
		F66	306.6	402.2	95.6	0.28	02:40			
	B10	F60	550	640.1	90.1	0.82	03:25	89.6	0.7	0.79
		F61	517.2	606.3	89.1	0.81	03:10			
	B20	F17	437.6	511.1	73.5	2.06	04:10	73.6	0.1	0.19
		F19	436.5	510.2	73.7	1.87	04:00			
<i>Diésel</i>		F16	439.3	534.6	95.3	0	02:50	95.4	0.1	0.15
		F18	440.9	536.4	95.5	0	02:50			
<i>Blanco</i>		F58	512.6							

ANEXO F. Pruebas Mann-Whitney con STATISTICA

Tabla 33. Resultados Mann-Whitney Diésel-Mezclas B5

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Mezclas Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - B5	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - B5	2*1side d - exact p
PM (mg/mL)	36	55	0	2.45	0.014	2.49	0.012	3	10	0.0069
CT (mg/mL)	30	61	6	1.436	0.150	1.45	0.145	3	10	0.1608
CO (mg/mL)	24	67	12	0.422	0.672	0.427	0.668	3	10	0.692
CI (mg/mL)	30	61	6	1.436	0.150787	1.454861	0.145709	3	10	0.160
HAPs bajo peso molecular	15	76	9	-0.929	0.352	-0.930	0.351	3	10	0.370
HAPs cancerígenos	18	73	12	-0.422	0.672	-0.423	0.672	3	10	0.692
HAPs totales	15	76	9	-0.929	0.35	-0.93	0.351	3	10	0.370

Tabla 34. Resultados Mann-Whitney Diésel-Mezclas B10.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Mezclas Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - B10	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - B10	2*1side d - exact p
PM (mg/mL)	36	55	0	2.45	0.01	2.467	0.013	3	10	0.006
CT (mg/mL)	36	55	0	2.45	0.01	2.48	0.013	3	10	0.006
CO (mg/mL)	30	61	6	1.43	0.15	1.45	0.145	3	10	0.1608
CI (mg/mL)	30	6	6	1.43	0.15	1.45	0.145	3	10	0.1608

HAPs bajo peso molecular	12	79	6	1.43	0.15	1.43	0.150	3	10	0.160
HAPs cancerígenos	6	85	0	2.45	0.01	2.45	0.014	3	10	0.0069
HAPs totales	6	85	0	2.45	0.01	2.45	0.014	3	10	0.0069

Tabla 35. Resultados Mann-Whitney Diésel-Mezclas B20.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Mezclas Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - B20	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - B20	2*1side d - exact p
PM (mg/mL)	36	55	0	2.45	0.014	2.46	0.013	3	10	0.0069
CT (mg/mL)	36	55	0	2.45	0.014	2.48	0.013	3	10	0.006
CO (mg/mL)	30	61	6	1.43	0.150	1.45	0.145	3	10	0.1608
CI (mg/mL)	36	55	0	2.45	0.014	2.48	0.013	3	10	0.0069
HAPs bajo peso molecular	8	83	2	2.11	0.034	2.11	0.034	3	10	0.0279
HAPs cancerígenos	24	67	12	0.42	0.672604	0.42	0.672604	3	10	0.692308
HAPs totales	18	73	12	0.42	0.672	0.42	0.672	3	10	0.6923

Tabla 36. Resultados Mann-Whitney Mezclas B5-Mezclas B10.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Mezclas Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - B5	Rank Sum - B10	U	Z	p-value	Z – adjusted	p-value	Valid N - B5	Valid N - B10	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	135	75	20	2.22	0.025	2.24	0.024	10	10	0.023
CT (mg/mL)	115	95	40	0.71	0.472	0.72	0.47	10	10	0.48
OC (mg/mL)	123	87	32	1.32	0.185	1.32	0.18	10	10	0.19
EC (mg/mL)	103	107	48	0.11	0.902	-0.11	0.90	10	10	0.91
HAPs bajo peso molecular	93	11	38	-0.86	0.384	-0.86	0.384	10	10	0.393
HAPs cancerígenos	85	125	30	-1.47	0.140	-1.47	0.14	10	10	0.14
HAPs totales	95	115	40	-0.71	0.472	-0.71	0.47	10	10	0.48

Tabla 37. Resultados Mann-Whitney Mezclas B5-Mezclas B20.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Mezclas Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - B5	Rank Sum - B20	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - B5	Valid N - B20	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	155	55	0	3.74	0.001	3.76	0.0001	10	10	0.000011
CT (mg/mL)	147	63	8	3.13	0.001	3.14	0.001	10	10	0.000725
OC (mg/mL)	123	87	32	1.32	0.185	1.32	0.184	10	10	0.190316
EC (mg/mL)	139	71	16	2.53	0.011	2.54	0.011	10	10	0.008931

HAPs bajo peso molecular	100	110	45	-0.3	0.733	-0.3	0.73	10	10	0.739364
HAPs cancerígenos	127	83	28	1.62	0.104	1.62	0.103	10	10	0.105122
HAPs totales	111	99	44	0.41	0.677	0.41	0.677	10	10	0.684211

Tabla 38. Resultados Mann-Whitney Mezclas B10-Mezclas B20.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Mezclas Marked tests are significant at p <.05000

	Ran k Sum - B10	Rank Sum - B20	U	Z	p- valu e	Z - adjuste d	p-value	Vali d N - B10	Vali d N - B20	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	155	55	0	3.74	0.00 01	3.75	0.0001	10	10	0.000011
CT (mg/mL)	139	71	16	2.532	0.01	2.54	0.011	10	10	0.0089
OC (mg/mL)	107	103	48	0.113	0.90	0.11	0.909	10	10	0.911
EC (mg/mL)	135	75	20	2.229	0.02	2.23	0.025	10	10	0.0232
HAPs bajo peso molecular	111	99	44	0.415	0.67	0.41	0.677	10	10	0.684
HAPs cancerígenos	155	55	0	3.741 848	0.00 0183	3.74	0.0001	10	10	0.000011
HAPs totales	135	75	20	2.229	0.02	2.229	0.0257	10	10	0.0231

Tabla 39. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel comercial.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - CM	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - CM	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	9	21	0	2.19	0.02	2.22	0.02	3	6	0.023
				4691	8187	2650	6240			
CT (mg/mL)	24	21	0	2.19	0.02	2.26	0.02	3	6	0.023
OC (mg/mL)	12	33	6	-0.6	0.5	-0.6	0.50	3	6	0.54
							5929			
EC (mg/mL)	24	21	0	2.19	0.02	2.26	0.02	3	6	0.023
HAPs bajo peso molecular	11	34	5	-0.9	0.3	-0.9	0.36	3	6	0.38
HAPs cancerígenos	18	27	6	0.64	0.5	0.64	0.51	3	6	0.54
HAPs totales	15	30	9	-0.1	0.8	-0.1	0.89	3	6	1.000000

Tabla 40. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel UAM.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - UAM	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - UAM	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	24	21	0	2.1	0.02	2.22	0.02	3	6	0.023
TC (mg/mL)	24	21	0	2.1	0.02	2.26	0.02	3	6	0.023
OC (mg/mL)	18	27	6	0.6	0.51	0.66	0.50	3	6	0.547
EC (mg/mL)	24	21	0	2.1	0.02	2.26	0.02	3	6	0.023
HAPs bajo peso molecular	6	39	0	-2	0.02	-2.1	0.02	3	6	0.023

HAPs cancerígenos	12	33	6	-0.6	0.51	-0.6	0.51	3	6	0.54
HAPs totales	6	39	0	-2.1	0.02	-2.1	0.02	3	6	0.023

Tabla 41. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel Santa Fe.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - SF	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - SF	2*1-sided - exact p
PM (mg/mL)	24	21	0	2.194	0.02	2.222	0.026	3	6	0.023
TC (mg/mL)	24	21	0	2.194	0.02	2.261	0.023	3	6	0.023
OC (mg/mL)	24	21	0	2.194	0.02	2.261	0.023	3	6	0.023
EC (mg/mL)	24	21	0	2.194	0.02	2.261	0.023	3	6	0.023
HAPs bajo peso molecular	6	39	0	-2.19	0.02	-2.19	0.028	3	6	0.023
HAPs cancerígenos	6	39	0	-2.1	0.02	-2.19469	0.028187	3	6	0.023
HAPs totales	6	39	0	-2.1	0.02	-2.1	0.028	3	6	0.023

Tabla 42. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel Pollo.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - Pollo	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - Pollo	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	24	21	0	2.194	0.02	2.222	0.02	3	6	0.023
TC (mg/mL)	24	21	0	2.194	0.02	2.261	0.02	3	6	0.023
OC (mg/mL)	18	27	6	0.645	0.55	0.665	0.50	3	6	0.547
EC (mg/mL)	24	21	0	2.194 69	0.02 8187	2.261 65	0.02 3720	3	6	0.023
HAPs bajo peso molecular	12	33	6	-0.64	0.51	-0.64	0.51	3	6	0.547
HAPs cancerígenos	6	39	0	-2.19	0.02	-2.194	0.02 8187	3	6	0.023
HAPs totales	6	39	0	-2.19	0.02	-2.19	0.02	3	6	0.023

Tabla 43. Resultados Mann-Whitney Diésel-Biodiésel Rosticería.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - DIE	Rank Sum - RS	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - DIE	Valid N - RS	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	24	21	0	2.19	0.028	2.222	0.026	3	6	0.023
TC (mg/mL)	18	27	6	0.64	0.518	0.665	0.505	3	6	0.547
OC (mg/mL)	24	21	0	2.19	0.028	2.26	0.023	3	6	0.023
EC (mg/mL)	12	33	6	-0.64	0.518	-0.66	0.505	3	6	0.547

HAPs bajo peso molecular	12	33	6	-0.64	0.518	-0.645	0.518	3	6	0.547
HAPs cancerígenos	18	27	6	0.64	0.51	0.64	0.518	3	6	0.547
HAPs totales	18	27	6	0.64	0.51	0.645	0.518	3	6	0.547

Tabla 44. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel UAM.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima										
Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - CM	Rank Sum - UAM	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - CM	Valid N - UAM	2*1-sided - exact p
PM (mg/mL)	41	37	16	0.2	0.8	0.24	0.80	6	6	0.818
TC (mg/mL)	53	25	4	2.1	0.03	2.1	0.02	6	6	0.025
OC (mg/mL)	53	25	4	2.1	0.03	2.1	0.02	6	6	0.0259
EC (mg/mL)	45	33	12	0.8	0.37	0.8	0.37	6	6	0.393
HAPs bajo peso molecular	25	53	4	-2	0.03	-2	0.03	6	6	0.025
HAPs cancerígenos	31	47	10	-1	0.22	-1	0.22	6	6	0.240
HAPs totales	27	51	6	-1.8	0.06	-1.8	0.06	6	6	0.064

Tabla 45. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel Santa Fe.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - CM	Rank Sum - SF	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - CM	Valid N - SF	2*1side d - exact p
PM (mg/mL)	33	45	12	-0.88	0.378478	-0.89009	0.373418	6	6	0.393
TC (mg/mL)	45	33	12.	0.88	0.37	0.89	0.37	6	6	0.393
OC (mg/mL)	57	21	0	2.8	0.005	2.8	0.004	6	6	0.002
EC (mg/mL)	37	41	16	-0.24	0.81	-0.2	0.80	6	6	0.818
HAPs bajo peso molecular	29	49	8	-1.52	0.12	-1.5	0.12	6	6	0.132
HAPs cancerígenos	25	53	4	-2.16	0.03	-2.1	0.03	6	6	0.025
HAPs totales	25	53	4	-2.16	0.03	-2.1	0.03	6	6	0.025

Tabla 46. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel Pollo.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - CM	Rank Sum - Pollo	U	Z	p-value	Z - adjusted	p-value	Valid N - CM	Valid N - Pollo	2*1side d - exact p
PM (mg/mL)	29	49	8	-1.5	0.126	-1.5	0.12	6	6	0.132
TC (mg/mL)	49	29	8	1.52	0.128	1.53	0.12	6	6	0.132

OC (mg/mL)	53	25	4	2.16 173	0.030 640	2.18 477	0.02 8907	6	6	0.025 974
EC (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.810	-0.2	0.80	6	6	0.818
HAPs BPM	43	35	14	0.56	0.575	0.56	0.57	6	6	0.58
HAPs CAN.	33	45	12	-0.8	0.378	-0.8	0.37	6	6	0.393
HAPs TOT.	35	43	14	-0.5	0.575	-0.5	0.57	6	6	0.588

Tabla 47. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Comercial-Biodiésel Rosticería.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000

	Ran k Sum - CM	Rank Sum - RS	U	Z	p- valu e	Z - adjus ted	p- value	Vali d N - CM	Vali d N - RS	2*1sided - exact p
PM (mg/mL)	29	49	8	-1.5	0.12	-1.53	0.12	6	6	0.132
TC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.37	-0.8	0.37	6	6	0.393
OC (mg/mL)	57	21	0	2.8	0.00 5	2.83	0.004	6	6	0.002
EC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.37	-0.8	0.37	6	6	0.393
HAPs BPM	43.5	34.5	13.5	0.64	0.52	0.64	0.521 110	6	6	0.484
HAPs CAN.	37.5	40.5	16.5	- 0.16	0.8	-0.16	0.87	6	6	0.818
HAPs TOT.	41.5	36.5	15.5	0.32	0.7	0.32	0.74	6	6	0.699

Tabla 48. Resultados Mann-Whitney Biodiésel UAM-Biodiésel Santa Fe.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Ran k Sum - UA M	Ran k Sum - SF	U	Z	p- value	Z - adju sted	p- valu e	Valid N - UAM	Valid N - SF	2*1si ded - exact p
PM (mg/mL)	29	49	8	-1.5	0.12	-1.5	0.12	6	6	0.132
TC (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.810	-0.2	0.80	6	6	0.818
OC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.378	-0.8	0.37	6	6	0.39
EC (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.81	-0.2	0.80	6	6	0.818
HAPs BPM	37	41	16	-0.2	0.81	-0.2	0.81	6	6	0.81
HAPs CAN	29	49	8	-1.5	0.128	-1.5	0.12	6	6	0.13
HAPs TOT.	29	49	8	-1.5	0.12	-1.5	0.12	6	6	0.13

Tabla 49. Resultados Mann-Whitney Biodiésel UAM-Biodiésel Pollo.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - UAM	Ran k Sum - Poll o	U	Z	p- valu e	Z - adju sted	p- valu e	Valid N - UAM	Valid N - Pollo	2*1si ded - exact p
PM (mg/mL)	29	49	8	-1.5	0.12	-1.5	0.12	6	6	0.132
TC (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.81	-0.2	0.80	6	6	0.818
OC (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.81 0181	-0.2	0.80 8198	6	6	0.818 182

EC (mg/mL)	41	37	16	0.24	0.81 0181	0.24 275	0.80 8198	6	6	0.818 182
HAPs BPM	57	21	0	2.80 224	0.00 5075	2.80 224	0.00 5075	6	6	0.002 165
HAPs CAN.	45	33	12	0.88	0.37	0.88	0.37	6	6	0.393
HAPs TOT.	57	21	0	2.80 5	0.00 5	2.80 5	0.00 5	6	6	0.002

Tabla 50. Resultados Mann-Whitney Biodiésel UAM-Biodiésel Rosticería.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - UAM	Ran k Sum - RS	U	Z	p- value	Z - adju sted	p- value	Valid N - UAM	Valid N - RS	2*1si ded - exact p
PM (mg/mL)	29	49	8	-1.52	0.12	- 1.53	0.124	6	6	0.132
TC (mg/mL)	33	45	12	-0.88	0.37	-0.8	0.373	6	6	0.393
OC (mg/mL)	33	45	12	-0.88	0.37	-0.8	0.373	6	6	0.393
EC (mg/mL)	33	45	12	-0.88	0.37	-0.8	0.373	6	6	0.393
HAPs BPM	57	21	0	2.80	0.005	2.80	0.005	6	6	0.002
HAPs CAN.	49	29	8	1.52 122	0.128 206	1.52	0.12	6	6	0.13
HAPs TOT.	57	21	0	2.80	0.005	2.80	0.005	6	6	0.002

Tabla 51. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Santa Fe-Biodiésel Pollo.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at $p < .05000$										
	Ran k Sum - SF	Rank Sum - Pollo	U	Z	p- value	Z - adju sted	p- value	Vali d N - SF	Valid N - Pollo	2*1side d - exact p
PM (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.810 181	- 0.242 752	0.808 198	6	6	0.8181 82
TC (mg/mL)	41	37	16	0.240 192	0.810 181	0.242 752	0.808 198	6	6	0.8181 82
OC (mg/mL)	45.	33	12	0.880 705	0.378 478	0.890 091	0.373 418	6	6	0.3939 39
EC (mg/mL)	45	33	12	0.880 705	0.378 478	0.890 091	0.373 418	6	6	0.3939 39
HAPs BPM	57	21	0	2.80	0.005	2.802	0.005	6	6	0.002
HAPs CAN.	48	30	9	1.361 089	0.173 486	1.361 089	0.173 486	6	6	0.179
HAPs TOT.	57	21	0	2.802	0.005	2.802	0.005	6	6	0.002

Tabla 52. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Santa Fe-Biodiésel Rosticería.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at $p < .05000$										
	Ran k Sum - SF	Rank Sum - RS	U	Z	p- value	Z - adju sted	p- value	Va lid N - SF	Valid N - RS	2*1si ded - exact p
PM (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.8	-0.2	0.80	6	6	0.81
TC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.3	-0.8	0.37	6	6	0.393
OC (mg/mL)	49	29	8	1.52	0.12	1.53	0.12	6	6	0.132

EC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.37	-0.8	0.37	6	6	0.393
HAPs BPM	57	21	0	2.80 2243	0.005 075	2.80 2243	0.005 075	6	6	0.002
HAPs CAN.	53	25	4	2.16 1730	0.030 640	2.16 1730	0.030 640	6	6	0.025
HAPs TOT.	57	21	0	2.80	0.005	2.80	0.005	6	6	0.002

Tabla 53. Resultados Mann-Whitney Biodiésel Pollo-Biodiésel Rosticería.

Mann-Whitney U Test (Mannwhitnet-Spearman) By variable Materia prima Marked tests are significant at p <.05000										
	Rank Sum - Pollo	Ran k Sum - RS	U	Z	p- val ue	Z - adjus ted	p- value	Valid N - Pollo	Vali d N - RS	2*1sid ed - exact p
PM (mg/mL)	35	43	14	-0.5	0.5	-0.57	0.5655 01	6	6	0.588
TC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.3	-0.89	0.373	6	6	0.393
OC (mg/mL)	37	41	16	-0.2	0.8	-0.24	0.808	6	6	0.818
EC (mg/mL)	33	45	12	-0.8	0.3	-0.89	0.37	6	6	0.393
HAP BPM	37	41	16	-0.2	0.8	-0.24	0.81	6	6	0.818
HAP CAN.	47	31	10	1.20	0.2	1.2	0.22	6	6	0.240
HAP TOT.	47	31	10	1.20	0.2	1.2	0.22	6	6	0.240